



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JOEL SALMI
METALLOINNIN ERIKOISKYSYMYKSIÄ

Diplomityö

Tarkastaja: TkT Jukka Viheriälä
Tarkastaja: TkT Pirjo Leinonen
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 4.6.2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

SALMI, JOEL : Metalloinnin erikoiskysymyksiä

Diplomityö, 46 sivua

Joulukuu 2014

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: TkT Jukka Viheriälä, TkT Pirjo Leinonen

Avainsanat: III-V-puolijohteet, metallointi, ohmiset kontaktit, GaAs, GaSb

Tämä diplomityö käsittelee metallikontaktien prosessointia p-GaAs- ja n-GaSb-puolijohteille. Työn tavoitteena on parantaa olemassa olevia kontakteja optimoimalla niiden metallikerroksia.

Ohmisten kontaktien teoriaa on tutkittu Fermi-tason lukkiutumisen kautta, joka johtuu puolijohteen pintatiloista. Ilmiö aiheuttaa Schottky-vallin muodostumisen metallin ja puolijohteen väliin. Varauksenkuljettajien pääasiallinen kulkutapa vallin ohi on tunneloituminen, ja vallin korkeus sekä leveys rajoittavat tunnelointivirtaa. Vaikka teorian perusteella metallin työfunktioilla on vain vähän vaikutusta Schottky-vallin ominaisuuksiin, metallit voivat epäsuorasti muuttaa vallia muokkamalla puolijohteen pintaa. Eri metallien rooleja arvioidaan teoreettisesti ja tarkastellaan myöhemmin varsinaisten kontaktien pohjalta.

Kontaktien resistiivisyyksien mittausta perustuu TLM-malliin (*engl. Transmission Length Method*). Mallin mukaisesti testikontaktit ovat pitkittäisellä puolijohdekais-taleella ja kontaktien välisiä etäisyyksiä vaihdellaan. Resistanssin suuruuden ja kontaktien etäisyyden suhteesta saadaan resistanssille kaksi tekijää. Ensimmäinen tekijä riippuu etäisyydestä ja kuvaa puolijohteen osuutta resistanssista. Toinen tekijä on vakio ja kuvaa kontaktien resistanssia. Malli huomioi myös puolijohteen rajallisen johtavuuden käyttämällä kontaktin efektiivisen alan määrittävää siirtoetäisyyttä.

Kontaktinäytteiden prosessoinnissa etsattiin näytteen pintaan pitkittäiset puolijohdeharjanteet etsaus sekä kuvioitiin metallikontaktit harjanteiden päälle. Valmistuksen jälkeen näytteet mitattiin nelipistemittauksella ja kontaktien poikkileikkauksia kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Tulokset osoittivat, että erilaisilla metallien rakenteilla oli vaikutusta kontaktien ominaisuuksiin, mutta yleisesti tulokset olivat hyvin samankaltaisia keskenään. Tämä viittaa siihen, että kontaktien parantaminen vaatii myös toisenlaisia lähestymistapoja kuin metallien optimoinnin. Tällaisia lähestymistapoja on pohdittu mahdollisia tulevia kokeita varten.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

SALMI, JOEL : Special Topics on Metallization

Master of Science Thesis, 46 pages

December 2014

Major: Technical Physics

Examiners: PhD Jukka Viheriälä, PhD Pirjo Leinonen

Keywords: III-V semiconductors, metallization, ohmic contacts, GaAs, GaSb

This thesis covers processing metal contacts on p-GaAs and n-GaSb semiconductors. Aim is to improve existing contacts by optimizing their metal structure.

Theory of ohmic contacts is studied through Fermi level pinning caused by semiconductor surface states. This phenomenon causes a Schottky barrier between metal and semiconductor. The main transport mechanism for charge carriers to travel through the Schottky barrier is tunneling and the barrier height and width limit the tunneling current. While theory suggests that metal work functions have little impact on the Schottky barrier characteristics, the metals can indirectly alter the barrier by modifying the semiconductor surface. Roles of the metals are discussed based on theory and later experimentally studied.

Measurement of contact resistivities was based on TLM (*Transmission Length Method*). Model uses samples that have test contacts on a linear semiconductor strip and distance between the contacts is varied. Measuring resistance between contacts versus distance separates the resistance into two components. The first component depends on the distance and it represents the resistance of semiconductor. The second component is constant and it represents the contacts themselves. The model also takes into account that the semiconductor has finite conductivity by introducing transmission length. It defines an effective area where current passes through contact to the semiconductor.

Processing of the contact samples consisted of etching long mesas into the conducting contact layer and patterning metal contacts on the mesas. The processed samples were measured with four-point probe setup and their cross-sections were imaged with scanning electron microscope. While different metal structures had some effect on the contact properties, in general the results were very uniform. This would suggest that improving contacts requires also other approaches than just optimizing the metals. Such methods were also surveyed for future tests.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisellä yliopistolla Optoelektroniikan tutkimuskeskuksessa ORC:ssa. Haluan kiittää laitoksen johtoa ja hallintoa, joiden ansiosta tämäkin diplomityö on ollut mahdollista tehdä.

Haluan kiittää tekniikan tohtori Jukka Viheriälää ja tekniikan tohtori Pirjo Leinosta, jotka toimivat diplomityöni tarkastajina. Kiitos kuuluu myös diplomi-insinööri Mervi Koskiselälle avusta ja ohjeista kontaktinäytteiden prosessoinnissa. Samoin kiitän kaikkia MBE-ryhmän työntekijöitä, jotka ovat suoraan tai välillisesti olleet tuottamassa työn näytteitä. Heistä erityisesti kiitän diplomi-insinööri Riku Koskista, joka on jaksanut vastailla moniin aiheeseen liittyviin kysymyksiin. Kiitän myös professori Tapio Niemeä sekä professori Jyrki Mäkelää merkittävästä avusta valmistamiseen liittyvän byrokratian selvittämisessä.

Lisäksi haluan kiittää tekniikan tohtori Tiiti Kellomäkeä oikoluvusta, kommentista sekä yleisestä tieteellisestä sivistämisestä. Valtava kiitos kuuluu myös diplomi-insinööri Tapio Aaltoselle ja diplomi-insinööri Miki Tavastille. Ilman heidän vertaistukeaan tämän työn kirjoittaminen olisi ollut liki ylitsepääsemätöntä.

Lopuksi haluan kiittää koko ORC:ta hienosta ja avuliaasta työilmapiiristä. Se on arvokkainta, mitä laitoksella on tarjota.

SISÄLLYS

1 Johdanto	1
2 Teoria	2
2.1 Puolijohteen ja metallin välinen liitos	2
2.1.1 Liitoksen muodostuminen	3
2.1.2 Tunneloituminen	6
2.1.3 Natiivioksidi	7
2.1.4 Ti/Pt/Au-kontaktin muodostuminen	7
2.1.5 Ni/AuGe-kontaktin muodostuminen	8
2.2 Kontaktin resistiivisyyden määrittäminen	9
3 Näytteiden valmistus	14
3.1 Puolijohderakenteen valmistus	14
3.2 Harjanteiden valmistus	15
3.2.1 SiO ₂ -kerroksen pinnoitus	15
3.2.2 Resistin kuviointi	17
3.2.3 Etsausmaskin kuviointi	18
3.2.4 Resistin poisto	20
3.2.5 Harjanteiden etsaus	20
3.3 Metallikontaktien valmistus ja lämpökäsittely	22
3.3.1 Kontaktikuvion tuottaminen resistiin	22
3.3.2 Näytteiden leikkaaminen	24
3.3.3 Natiivioksidin poisto	24
3.3.4 Metallien höyrystys	24
3.3.5 Lift-off-vaihe	25
3.3.6 Lämpökäsittely	26
3.4 Mittausjärjestelyt	26
4 Tulokset	27
4.1 p-GaAs-näytesarja	28
4.1.1 Lämmönkesto	29
4.1.2 Sovituskerros	30
4.1.3 Näytesarjan yhteenveto	31
4.2 n-GaSb-näytesarja	31
4.2.1 Nikkelikerroksen paksuus	31
4.2.2 Metallikerrosten järjestys	33
4.2.3 Vahvistusmetallointi	34
4.2.4 Näytesarjan yhteenveto	35
5 Arviointi	36
5.1 Tulosten arviointi ja vertailu lähteisiin	36

5.1.1	p-GaAs	36
5.1.2	n-GaSb	38
5.2	Kehityssuunnat	39
5.2.1	GaAs	39
5.2.2	GaSb-pinnan passivointi	39
5.2.3	GaSb-kontaktikerroksen seostusatomit	40
5.2.4	GaSb-kontaktin Schottky-vallin madallus	41
6	Yhteenveto	43
	Lähteet	45

TERMIT JA SYMBOLIT

E_F Fermi-tason energia [eV].

E_c Johtavuusvyön energia [eV].

E_v Valenssivyön energia [eV].

L Kontaktien välinen etäisyys [μm].

R_c Kontaktiresistanssi [Ω].

$R_{sh(n-GaSb)}$ n-GaSb-näytteen neliöresistanssi [Ω].

$R_{sh(p-GaAs)}$ p-GaAs-näytteen neliöresistanssi [Ω].

R_{sh} Puolijohteen neliöresistanssi [Ω].

R_{tot} Kahden kontaktien välinen kokonaisresistanssi [Ω].

ϕ_B Schottky-vallin korkeus [eV].

ϕ_n Fermi-tason ja johtavuusvyön alarajan energiatason korkeusero [eV].

ϕ_p Fermi-tason ja valenssivyön ylärajan energiatason korkeusero [eV].

l_t Siirtoetäisyys (engl. *Transfer Length*) [μm].

l Kontaktin pituus [μm].

r_c Kontaktin resistiivisyys [Ωcm^2].

$r_{c(TLM)}$ Kontaktin resistiivisyys TLM-menetelmän mukaan [Ωcm^2].

$r_{c(fys)}$ Kontaktin resistiivisyys kontaktin fyysisten mittojen mukaan [Ωcm^2].

w Kontaktin leveys [μm].

Al₂O₃ Alumiinioksidi.

ALD (engl. *Atomic Layer Deposition*) on menetelmä, jolla voidaan pinnoittaa kapaleita atomikerros kerrallaan.

As Arseeni.

Au Kulta.

AZ5214E on MicroChemicals GmbH:n valmistama kuvankääntöresisti.

AZ6632 on MicroChemicals GmbH:n valmistama positiivinen resisti.

Be Beryllium.

BHF (engl. *Buffered HF*) tarkoittaa puskuroitua fluorivetyhappoa.

CBO (engl. *Conduction Band Offset*) kuvaa kahden materiaalin johtavuusvöiden korkeuseroa.

Cl₂ Kloori.

DC (engl. *Direct Current*) on termi, joka viittaa virtaan, jännitteeseen tai sähkökenttään, joka ei muutu ajan suhteen.

Elektronegatiivisuus kuvaa, kuinka paljon atomi vetää sidoselektroneja puoleensa. Kahden atomin välisessä sidoksessa elektronit sijaitsevat lähempänä elektronegatiivisempaa atomia.

Energiavyö kuvaa materiaalin kuten puolijohdekiteen atomien muodostamia energiatiloja yhtenäisenä kokonaisuutena, jolloin yksittäisiä atomeja ei tarvitse tarkastella mallinnettaessa materiaalin ominaisuuksia.

Ga Gallium.

GaAs eli galliumarsenidi on suora-aukkoinen III-V-puolijohde, jonka energia-aukko on 1,42 eV.

GaSb eli galliumantimonidi on suora-aukkoinen III-V-puolijohde, jonka energia-aukko on 0,73 eV.

GaTe Galliumtelluridi.

Ge Germanium.

H₂ Vety.

H₂O Vesi.

HCl Suolahappo.

HF Vetyfluorihappo.

HMDS Heksametyylidisilatsaani.

ICP-RIE (engl. *Inductively Coupled Plasma - Reactive Ion Etching*) on etsausmenetelmä, jossa etsauskaasujen sytytys plasmaksi ja etsauksen hallinta tapahtuvat erillisillä RF-lähteillä toisin kuin pelkän RIE:n tapauksessa.

III-V-puolijohteet ovat puolijohteita, joiden kiderakenne muodostuu III- ja V-ryhmien alkuaineista, kuten esimerkiksi GaAs.

InAs eli indiumarsenidi on suora-aukkoinen III-V-puolijohde, jonka energia-aukko on 0,35 eV ja jolle ominaiset pintatilat sijaitsevat lähellä johtavuusvyötä.

Johtavuusvyö on puolijohteen tai eristeen energiavyöaukon yläpuolella oleva energiavyö, jolla sijaitsevat atomien sidoksista irralliset ja siten materiaalissa vapaasti liikkuvat elektronit.

Laser (engl. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) viittaa tässä työssä laservaloa säteileviin komponentteihin.

Lift-off-tekniikka on menetelmä poistaa näytteen päältä ylimääräinen metalli poistamalla se resistin mukana.

MBE (engl. *Molecular Beam Epitaxy*) on menetelmä kiderakenteiden epitaksiaaliseen kasvatukseen käyttämällä höyrystettäviä lähteaineita, jotka muodostavat molekyyliuiskun alustakiteelle.

MIF (engl. *Metal Ion Free*) on metalli-ioniton kehite resisteille.

n viittaa puolijohteen seostukseen, joka tuottaa elektroneja enemmistövarauksenkuljettajiksi.

n⁺ viittaa puolijohteen voimakkaaseen n-tyyppiseen seostukseen.

N₂ Typpi.

N₂O Typpioksiduuli.

Natiivioksidi on ilmalle altistetun puolijohteen tai muun materiaalin pinnalle itsestään muodostuva oksidikerros.

Nelipistemittaus on sähköinen mittausmenetelmä, jossa testisignaali ja sen mittaukselle on molemmille omat kontaktiparit, jolloin mittauspiiri ei vaikuta mitaustulokseen.

NH₃ Ammoniakki.

(NH₄)₂S Ammoniumsulfidi.

Ni Nikkeli.

O₂ Happi.

Ohminen liitos on metallin ja puolijohteen välinen liitos, joka johtaa virtaa molempiin suuntiin yhtä hyvin eikä sen resistanssi riipu liitoksen yli olevasta jännitteestä.

ORC Optoelektroniikan tutkimuskeskus (engl. *Optoelectronics Research Centre*).

p viittaa puolijohteen seostukseen, joka tuottaa aukkoja enemmistövarauksenkuljettajiksi.

PECVD (engl. *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) on pinnoitusmenetelmä, jossa eri kaasut reagoivat keskenään ja tuottavat pinnoitteen. Plasman avulla voidaan hallita reaktiota ja laskea sen vaatimaa lämpötilaa.

Pintatilat ovat puolijohdekiteen pinnalle muodostuvia energiatiloja, jotka syntyvät puolijohteen pinta-atomien muodostamista ylimääräisistä sidoksista toistensa ja pinnalla olevien metalliatomien kanssa.

pn-liitos on p- ja n-tyyppisten puolijohdeiden rajapintaan muodostuva tasasuuntaava liitos.

Pt Platina.

RF (engl. *Radio Frequency*) on termi, joka viittaa korkeataajuiseen sähkömagneettiseen kenttään tai tehoon. Työn plasmalaitteissa käytetty taajuus on 13,56 MHz.

RIE (engl. *Reactive Ion Etching*) on etsausmenetelmä, jossa etsauskaasut sytytetään plasmaksi, jolloin kaasumolekyylit ovat ionisoituneita ja reaktiivisia.

RTA (engl. *Rapid Thermal Annealing*) on infrapunalamppuihin perustuva lämmitysmenetelmä, jolla lämmitettävän näytteen lämpötilaa voidaan muuttaa nopeasti ja hallitusti.

S Rikki.

S1165 eli Shipley Microposit Remover 1165 on resistien poistoon tarkoitettu liuotin.

Schottky-liitos on tasasuuntaava metallin ja puolijohteen rajapinta, jonka tasasuuntaavuus perustuu Schottky-valliin ja joka käyttäytyy samalla tavalla kuin pn-liitos puolijohhteessa, mutta sen kynnysjännite on usein matalampi kuin pn-liitoksella.

Schottky-valli on puolijohteen ja metallin rajapinnassa sijaitseva tasasuuntaava este, joka muodostuu puolijohteen energiavöiden taipumisesta ja rajoittaa varauksenkuljettajien liikkumista rajapinnan läpi.

Se Seleen.

SEM (engl. *Scanning Electron Microscope*) on elektronimikroskooppi, joka pyyhkäisee elektronisuihkulla näytteen ylitse ja muodostaa sironneiden elektronien perusteella kuvan näytteen pinnasta.

Si Pii.

SiC Piikarbidi.

SiH₄ Silaani.

SiO₂ Piidioksidi.

Te Telluuri.

Ti Titaani.

TiO₂ Titaanidioksidi.

TLM-menetelmä (engl. *Transmission Length Method*) on kontaktin resistiivisyyden määrittämiseen käytetty menetelmä, jossa resistiivisyys lasketaan kontaktin resistanssin sekä kontaktin efektiivisen pinta-alan mukaan.

Tunnelointivirta tarkoittaa sähkövirtaa, joka pääsee kulkemaan tunneloitumalla potentiaaliesteen lävitse ja jonka suuruus riippuu elektronien tunneloitumisen todennäköisyydestä.

Tunneloituminen tarkoittaa elektronin siirtymistä potentiaaliesteen toiselle puolelle kulkematta sen yli tai lävitse.

UHV (engl. *Ultra High Vacuum*) tarkoittaa tyhjiötä, jossa paine on alle 10^{-9} mbar.

UV-litografia on menetelmä, jolla kuviodaan ultraviolettivalolle herkkää resistikerrosta valottamalla se kuviodun maskin läpi.

Valenssivyö on puolijohteen tai eristeen energiavyöaukon alapuolella oleva energiavyö, jolla sijaitsevat atomien välisissä sidoksissa kiinni olevat elektronit.

1 JOHDANTO

Tämä työ käsittelee metallikontaktien valmistusta puolijohteille. Tavoitteena on selvittää, miten puolijohdelaserien kontaktien johtavuutta ja kestävyyttä voidaan parantaa. Huonot kontaktit aiheuttavat jännitehäviöitä ja sitä kautta lisäävät ylimääräistä lämmöntuotantoa, joka heikentää laserien ominaisuuksia. Häviöt korostuvat erityisesti silloin, kun kontaktien koot ovat hyvin pieniä. Pienten pinta-alojen vuoksi kontaktien resistansseista tulee helposti suuria. Paremmin johtavat kontaktit antavat tämän vuoksi enemmän vapauksia laserien suunnitteluun.

Työn teorialuku käsittelee kontaktin muodostumista sekä resistiivisyyden mittaamisen ja määrittämisen teoriaa. Kontaktien muodostuksen osalta käydään lävitse eri puolijohteiden ja metallien ominaisuuksia. Resistiivisyyden mittaamisesta esitellään näytteille valmistettu mittauskuvio ja resistiivisyyden määrittämisessä verrataan kahta eri laskentatapaa, jotka antavat suurimman ja pienimmän arvon kontaktin resistiivisyydelle.

Näytteiden valmistuksesta käydään läpi prosessivaiheet, joilla puolijohdepalasta tuotetaan kontaktiresistanssinäyte. Erilaiset prosessointilaitteet ja tekniikat on käsitelty kunkin prosessivaiheen yhteydessä.

Tuloksissa esitellään valmistetut koesarjat ja niistä mitatut kontaktien resistiivisyydet. Koesarjoissa kokeillut metalliyhdistelmät on valittu parantamaan tutkittavien materiaalien kontakteille ominaisia heikkouksia. Kunkin koesarjan kohdalla arvioidaan valmistettujen kontaktien eroja ja kuinka ne soveltuvat valmistusprosessiin.

Arviointiluvussa käydään lävitse tulosten pohjalta koesarjojen onnistumista sekä kehityssuuntia, joilla kontakteja voidaan parantaa muuten kuin metalleja vaihtamalla. Tuloksia verrataan myös lähteissä olevien vastaavien kontaktien resistiivisyyksiin.

Yhteenvedossa käydään lävitse työn keskeisimmät tulokset. Samalla pohditaan kuinka niitä voidaan hyödyntää laserien valmistuksessa.

2 TEORIA

Tässä luvussa käydään läpi ohmisen kontaktin muodostuminen sekä kontaktin resistiivisyyden mittaaminen. Kontaktin muodostumista puolijohteen ja metallin rajapinnassa käsitellään energiavyömallin avulla. Kontaktin resistiivisyyden mittaaminen käsitellään näytteiden pinnalle tulevan mittauskuvion perusteella ja samalla arvioidaan menetelmään liittyviä mittausepätkä tarkkuuden lähteitä.

Työssä tutkittavat puolijohteet GaAs ja GaSb kuuluvat III-V-yhdistepuolijohteiden ryhmään, jossa puolijohdekide muodostuu ryhmien III ja V alkuaineista. Materiaaleja käytetään muun muassa optoelektroniikan komponenteissa kuten lasereissa. Työn kannalta laserit ovat merkittävin sovelluskohde tutkittaville kontakteille ja sen vuoksi keskeisiä vaatimuksia kontakteille ovat matala kontaktiresistanssi sekä hyvä johtavuus myös vaakasuunnassa. Suuri kontaktiresistanssi lisää sähköisiä häviöitä lasersirun pinnassa, jolloin laserin hyötysuhde laskee ja toisaalta kontaktissa tapahtuneet häviöt muuttuvat lämmöksi. Laserien ominaisuudet ovat herkkiä lämpötilan nousulle ja siksi ylimääräisen lämpökuorman poistaminen on tärkeää. Kontaktiresistanssin määräävä kontaktin resistiivisyys on mahdollista mitata erillisiltä kontaktinäytteiltä ja määrittää niiden perusteella resistanssit erilaisille kontakteille. Vaakasuuntainen johtavuus on oleellista, koska lasereille on syötettävä virtaa pitkälle mutta kapealle alalle. Syötettävä virta ei leviä kunnolla, jos kontakti ei ole tarpeeksi johtava sivusuunnassa. Virran leviämistä on yksinkertaista parantaa käyttämällä kontakteissa paksumpia metallikerroksia, mutta tällöinkin on varmistettava, että kontakti pysyy tasapaksuna koko kontaktin valmistuksen ajan eikä esimerkiksi lämpökäsittelyssä muodosta ohuempia ja paksumpia alueita kontaktin pinnalle. Tarvittava metallien paksuus riippuu hyvin paljon komponentista, jolle kontaktit tehdään, ja on säädettävissä tarpeen mukaan. Tämän vuoksi työssä tarkastellaan vaakasuuntaista johtavuutta vain epäsuorasti kontaktien pinnanmuotojen kautta.

2.1 Puolijohteen ja metallin välinen liitos

Puolijohteen ja metallin rajapintaan muodostuu liitosalue, joka määrää kontaktin ominaisuudet. Puolijohteella ja sen seostuksella on suuri vaikutus rajapintaan, ja pääasiassa ne määräävät muodostuuko kontaktista ohminen vai tasasuuntaava Schottky-liitos. Lisäksi puolijohteen pinnassa oleva natiivioksidikerros vaikuttaa liitoksen johtavuuteen. [1]

2.1.1 Liitoksen muodostuminen

Metallin ja puolijohteen väliin syntyvää liitosta voidaan tarkastella materiaalien energiavöiden kautta. Energiavyömallissa liitosten sähköiset ominaisuudet selitetään puolijohteen energiavöiden taipumisella kontaktin lähellä. Taipumisen syynä pidetään puolijohteen pintatiloja, jotka ovat puolijohdekiteen pinnan lähellä sijaitsevia energiatioja. Pintatilojen muodostumisen mekanismeista ei ole yksimielisyyttä. Kuitenkin monessa teoriassa yhtenä syynä pintatilojen muodostumiseen pidetään säännöllisen kiderakenteen loppumista pinnalla. Pinnan atomeilta puuttuu vastinatomeita, joiden kanssa ne muodostaisivat kiderakenteen mukaiset sidokset, ja tämän vuoksi pinnan atomeilla on vapaita elektroneja muodostamaan kiderakenteesta poikkeavia sidoksia. Poikkeavat sidokset tuottavat energiavyömalliin paikallisia energiatioja, jotka voivat sijaita myös kielletyn energiavyöaukon alueella. Näitä energiatioja kutsutaan pintatiloiksi ja niiden sijainnin valenssi- ja johtavuusvyön suhteen on havaittu riippuvan pääasiassa puolijohdesta. [1]

Metallin roolia on myös tutkittu ja tulosten perusteella tulkittu, että pintatilat muodostuisivat metallin ja puolijohdepinnan kemiallisista sidoksista. Tällöin myös metallilla olisi vaikutusta pintatilojen energiatasoon. Tämän vaikutuksen suuruus kuitenkin riippuu myös metallikerroksen paksuudesta, ja ilmiö korostuu vasta hyvin ohuilla muutaman atomikerroksen paksuisilla metallikontakteilla. Pintatilojen sijainnilla energiavöiden suhteen ei ole suurta yhteyttä metallin työfunktioon. Tällä perusteella metallin vaikutus tulee esiin kontaktimetallin ja puolijohteen kemiallisten ominaisuuksien kautta. [2, 3]

Energiavyömallissa käytetään Fermi-tasoa E_F kuvaamaan energiatasoa, jolla energiati-
lojen miehityksen todennäköisyys on 50 %. Toisin sanoen Fermi-tason yläpuolella olevien miehitettyjen tilojen lukumäärä on yhtä suuri kuin sen alapuolella olevien miehittämättömien tilojen lukumäärä. Pintatilat toimivat vastaavasti kuin seostusatomit, ja Fermi-taso asettuu pinnassa niiden lähelle. Pintatilojen tiheys on hyvin suuri aivan pinnassa, minkä vuoksi varsinaisen seostuksen vaikutus jää siellä hyvin pieneksi ja pintatilat määräävät lähes yksinään Fermi-tason korkeuden. Kiteen varsinaisen seostus alkaa vaikuttaa Fermi-tasoon hyvin nopeasti, kun pinnasta siirrytään puolijohdekiteen sisälle. [1]

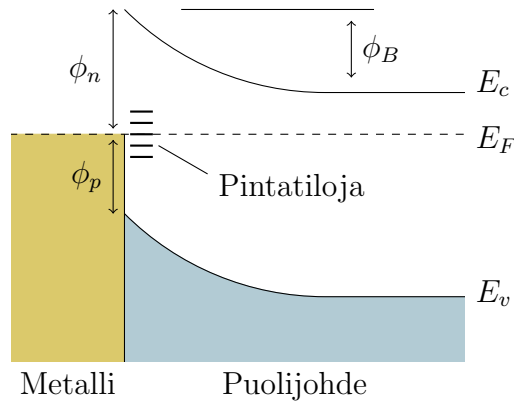
Kuvassa 2.1 on esimerkki energiavöiden taipumisesta metallin ja n-tyyppisen puolijohteen rajapinnassa, kun pintatilat sijaitsevat energiavyöaukossa. Kuvan liitoksen yli ei ole potentiaaliero, joten Fermi-taso on vaakasuora koko liitoksen matkalla. Metallin puolella Fermi-taso on korkeimman miehitetyn tilan kohdalla. Rajapinnassa puolijohteen puolella Fermi-taso asettuu pintatilojen kohdalle. Mentäessä syvemmälle puolijohteeseen Fermi-taso alkaa lähestyä johtavuusvyötä n-tyyppisen seostuksen vuoksi. Pintatilojen etäisyys valenssi- ja johtavuusvyöstä ilmoitetaan ener-

gioilla ϕ_p ja ϕ_n ja näiden summa on energia-aukon suuruus:

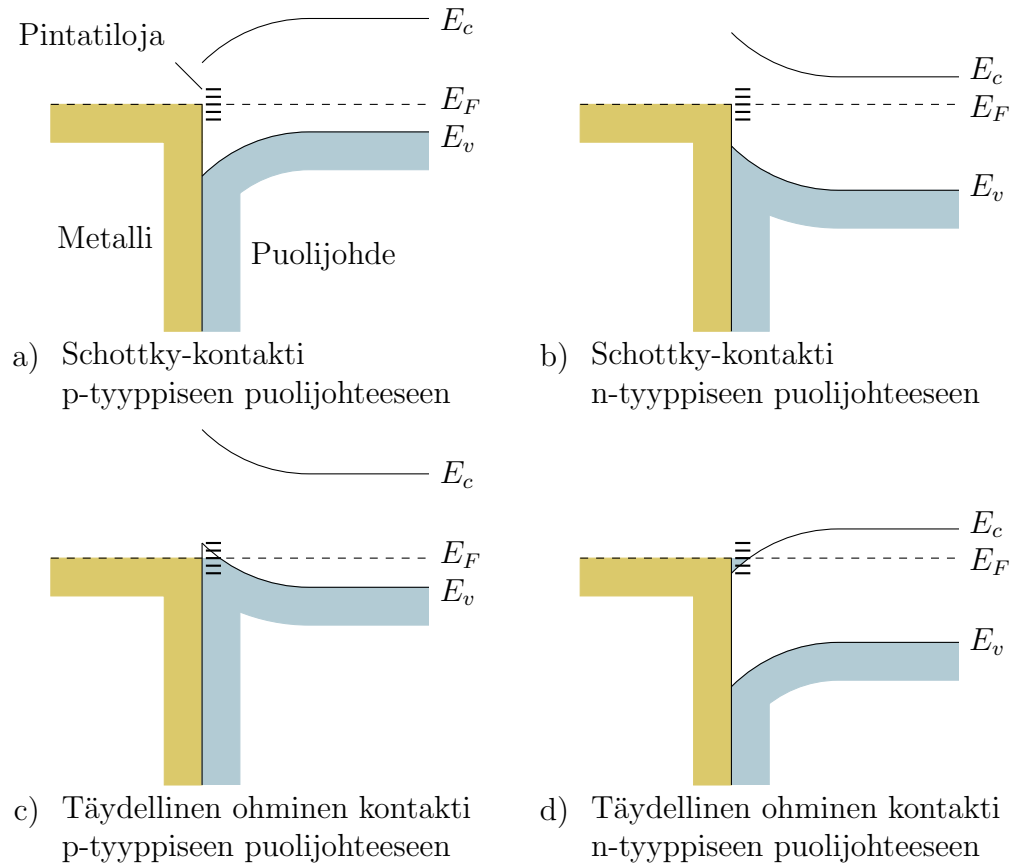
$$\phi_p + \phi_n = E_g. \quad (2.1)$$

Koska Fermi-taso pysyy vakiokorkeudella, rajapinnan lähellä energiavyöt taipuvat sen suhteen. Taipumisen seurauksena kuvan 2.1 liitokseen syntyy Schottky-valli, jonka korkeus on ϕ_B . Valli rajoittaa enemmistövarauksenkuljettajien liikkumista ja tekee liitoksesta tasasuuntaavan. Tasasuuntaavaa metalli-puolijohdeliitosta kutsutaan Schottky-liitokseksi, ja sen kynnysjännite vastaa Schottky-vallin korkeutta ϕ_B .

Pintatilat voivat sijaita myös energiavyöaukon ulkopuolella, ja tällaisissa tapauksissa liitoksen rajapintaan ei muodostu Schottky-vallia. Tällainen liitos on lähtökohtaisesti täydellinen ohminen liitos, koska enemmistövarauksenkuljettajat pääsevät liikkumaan esteettä puolijohteen ja metallin välillä. Kuvassa 2.2 on p- ja n-tyyppiselle puolijohteille tapauksia, joissa valli muodostuu ja ei muodostu. Kun pintatilat ovat energiavyöaukossa kuten kuvissa 2.2 a) ja 2.2 b), valli muodostuu. Tällöin energiavyöt taipuvat siten, että enemmistövarauksenkuljettajille muodostuu Schottky-valli eli p-tyyppisessä puolijohteessa vyöt taipuvat alaspäin ja n-tyyppisessä ylöspäin. Vallia ei muodostu, jos pintatilat ovat lähellä enemmistövarauksenkuljettajien energiavyötä: n-tyyppisellä puolijohteella johtavuusvyötä ja p-tyyppisellä valenssivyötä. Nämä tapaukset on piirretty kuviin 2.2 c) ja 2.2 d), joissa vyö asettuu lähes samalle korkeudelle kuin metallin korkein miehitetty tila, jolloin vyöstä tulee jatkuva liitoksen yli. [4]



Kuva 2.1. Fermi-tason kiinnittyminen puolijohteen pintatiloihin. Kiinnittymisen seurauksena vyöt taipuvat ja muodostavat Schottky-vallin enemmistövarauksenkuljettajille. Kuva mukailtu lähteestä [4].



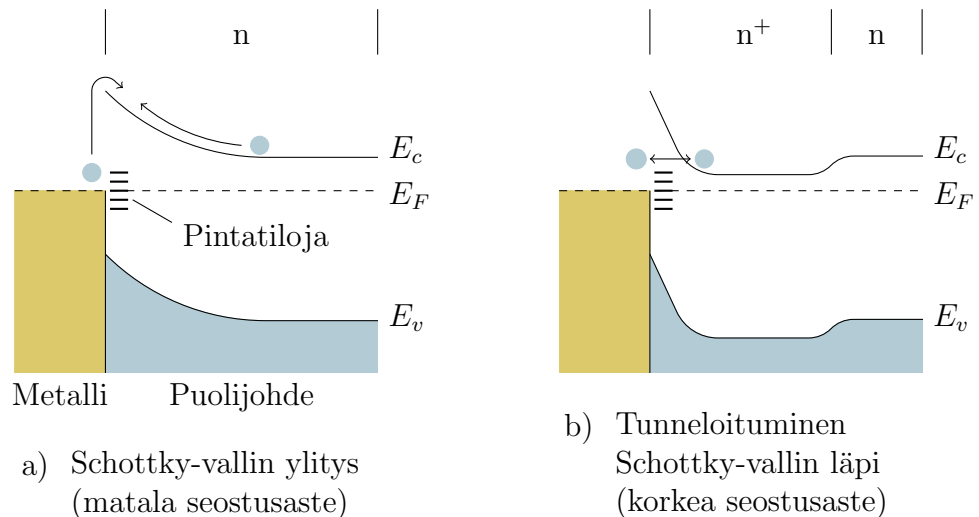
Kuva 2.2. Erilaisten metalli-puolijohdekontaktien energiavyömalleja. Puolijohteen pinnalle muodostuu pintatiloja energia-aukkoon tai sen ympärille. Fermi-taso kiinnittyy pintatilojen kohdalle. a) Pintatilat ovat p-tyyppisen puolijohteen energiavyöaukon keskellä. b) Pintatilat ovat n-tyyppisen puolijohteen energiavyöaukon keskellä. c) Pintatilat ovat p-tyyppisen puolijohteen valenssivyöllä tai sen lähellä. d) Pintatilat ovat n-tyyppisen puolijohteen johtavuusvyöllä tai sen lähellä. Kuva mukailtu lähteestä [4].

Suurella osalla III-V-yhdistepuolijohdeita pintatilat sijoittuvat energiavyöaukkoon, mutta yhtenä poikkeuksena on InAs, jolla pintatilat sijaitsevat lähellä johtavuusvyötä. Tämä vastaa kuvan 2.2 d) tapausta. Tämän vuoksi n-tyyppinen ohminen kontakti InAs:n pinnalle onnistuu lähes millä tahansa metallilla. Sen sijaan p-tyyppisellä kontaktilla on hyvin korkea Schottky-valli. Tällöin kontaktista tulee hyvin helposti tasasuuntaava Schottky-liitos. [4]

2.1.2 Tunneloituminen

Ohmisen kontaktin muodostumista varten enemmistövarauksenkuljettajien on päästävä ohittamaan Schottky-valli, jotta liitos ei olisi tasasuuntaava eikä sen yli olisi kynnysjännitettä. Varauksenkuljettajat pystyvät ohittamaan vallin tunneloitumalla, jos valli on tarpeeksi kapea. Tunneloituminen on kvanttimekaaninen ilmiö, jossa hiukkasella on todennäköisyys ohittaa potentiaalivalli, jonka korkeus on suurempi kuin hiukkasen energia. Tunneloitumisen todennäköisyys on sitä suurempi, mitä kapeampi valli on. Ilmiön vaikutus korostuu, kun potentiaalivallin ylittäminen vaatii paljon energiaa eikä esimerkiksi pelkkä lämpöenergia riitä siihen. Tunneloituminen ei kuluta energiaa, jolloin varauksenkuljettaja pystyy ohittamaan esteen häviöttömästi, mutta esteen leveys ja korkeus vaikuttavat todennäköisyyteen, jolla yksittäinen elektroni pääsee tunneloitumaan sen läpi. [5, 6]

Puolijohteessa ja metallissa olevien elektronien suuren määrän vuoksi yksittäisen elektronin pienikin todennäköisyys tunneloitua mahdollistaa merkittävän tunnelointivirran syntymisen. Kontaktin resistiivisyys riippuu tunnelointivirran suuruudesta, jota saadaan kasvatettua kaventamalla välissä olevaa potentiaalivallia. Schottky-vallin leveyteen pystytään vaikuttamaan kuvan 2.3 mukaisesti puolijohteen seostuksen määrällä. Korkea seostus lyhentää pintatilojen vaikutusmatkaa puolijohdekiteen sisälle, jolloin energiavyöt taipuvat lyhyemmällä matkalla. Tämä tarkoittaa sitä, että tunnelointivirta ja siten kontaktin resistiivisyys riippuu hyvin paljon puolijohteen seostustasosta. [1, 3]



Kuva 2.3. Tunneloituminen Schottky-vallin läpi. Tunneloituminen edellyttää korkeaa kontaktikerroksen seostusta, jotta vallista tulee tarpeeksi kapea. Kuvassa a) on matalasti seostettu kontaktikerros, jolloin elektronien on ylitettävä valli. Kuvassa b) on korkeasti seostettu kontaktikerros, jolloin elektronit pääsevät tunneloitumaan vallin läpi. Kuva on mukailtu lähteistä [1, 4]

2.1.3 Natiivioksidi

Puolijohteen pintaan muodostuu kontaktin muodostumista haittaava natiivioksidikerros, jonka poistamiseen tarvitaan kemiallinen pintakäsittely. Natiivioksidikerros syntyy, kun ilmassa oleva happi reagoi puolijohdepinnan kanssa. Kerros on eristävä ja haittaa virran kulkua kontaktin läpi. Lisäksi kontaktien valmistuksen aikana happi voi levitä metallien sekaan ja huonontaa sitäkin kautta kontaktin johtavuutta. Kerroksen paksuuteen ja kasvunopeuteen vaikuttavat puolijohdemateriaalin ominaisuudet. Kerros voidaan poistaa kemiallisesti ennen metallointia, mutta poistamisen jälkeen kerros alkaa kasvaa takaisin, kun pinta altistuu uudelleen hapelle. Tämän vuoksi altitusaika hapelle on pidettävä mahdollisimman lyhyenä ennen metallointia. [3]

Happi reagoi GaAs:n tapauksessa ensin arseenin kanssa muodostaen AsO_x -komplekseja, sillä galliumin ja arseenin elektronegatiivisuuksien eron vuoksi happi suosii reaktioita elektronegatiivisemmän arseenin kanssa. Vasta kun pinnan arseeniatomit ovat reagoineet hapen kanssa, alkaa happi reagoida hitaasti galliumin kanssa. Tämän vuoksi ensimmäisen atomikerroksen jälkeen kasvu hidastuu ja hapen määrä pinnalla jää vähäiseksi, jos altitusaika on minuuttien luokkaa. [7]

Happi reagoi GaSb:n tapauksessa reaktion alusta asti sekä galliumin että antimonin kanssa, sillä näiden kahden elektronegatiivisuuksien ero on pienempi kuin galliumin ja arseenin, eikä happi siksi suosi yhtä paljon reaktioita galliumia elektronegatiivisemmän antimonin kanssa. Tämän seurauksena hapen muodostamat sidokset alkavat korvata kiteen omia sidoksia ja kiderakenne alkaa rikkoontua. Happi pääsee liikkumaan vapaammin rikkoutuneessa kiderakenteessa ja pystyy leviämään syvemmälle kiteeseen. Tämän vuoksi GaSb-kiteen pinta hapettuu hyvin nopeasti ja natiivioksidikerroksesta tulee paksu. [7]

2.1.4 Ti/Pt/Au-kontaktin muodostuminen

Metallikontaktit p-tyyppiseen puolijohteeseen toteutetaan usein keskenään sekoittumattomilla metallikerroksilla, kuten Ti/Pt/Au. Metalleista titaani on puolijohteen pinnassa, koska sillä on erittäin hyvä tarttuvuus. Lisäksi titaani ja platina toimivat diffuusioesteinä, jotta metallit ja puolijohde eivät sekoitu keskenään. Päällimmäisenä on kulta, jonka tärkein ominaisuus on hyvä johtavuus. [3]

Työssä tutkittavana on Ti/Pt/Au-kontakti GaAs:n päällä. Kontaktin toiminta perustuu Schottky-vallin läpi tunneloitumiseen, ja sen vuoksi kontaktin resistiivisyys määräytyy sen pohjalla olevan puolijohteen p-tyyppisen seostustason perusteella. Koska metalleja ei ole tarkoitus sekoittaa keskenään eikä puolijohteen kanssa, kontaktin lämpökäsittelyllä ei ole suurta vaikutusta alla olevaan puolijohteeseen. Samaa kontaktia voidaan käyttää myös Schottky-diodien valmistuksessa, jolloin ero

na on vain puolijohteen matalampi seostustaso, koska vähäisempi tunneloituminen pienentää diodin vuotovirtaa. [3]

2.1.5 Ni/AuGe-kontaktin muodostuminen

Tutkittava Ni/AuGe-kontakti on hyvin vakiintunut n-tyyppinen kontakti n-GaAs:lle [8]. Tässä työssä tutkitaan tämän tyyppisten kontaktien käyttöä n-GaSb-puolijohteen pinnalla. Ni/AuGe-kontaktin muodostumisprosessi GaAs:n pinnalla voidaan kuvaila yksinkertaisettuna seuraavasti: [3]

1. Ni poistaa GaAs:n natiivioksidin. Varsinainen oksidinpoisto on tehty jo ennen metallointia, jottei oksidikerros olisi paksu ja epätasainen. Uusi ohut mutta tasainen kerros muodostuu välittömästi, kun näyte on kosketuksissa ilman kanssa oksidinpoiston jälkeen.
2. Ni sekoittuu matalassa noin 100 °C lämpötilassa GaAs:n kanssa ja muodostaa puolijohteen pintaan Ni-GaAs-yhdisteitä, jotka alkavat purkaa puolijohteen kiderakennetta, jolloin muut metallit pääsevät helpommin reagoimaan puolijohteen kanssa. Ni-GaAs-yhdisteet ovat termisesti epävakaita eivätkä jää pysyvästi kontaktiin.
3. Ge pääsee seostumaan puolijohdekiteeseen 100–400 °C lämpötilassa ja lisää n-tyyppistä seostusta kontaktin alueella, mikä parantaa kontaktin johtavuutta. Ehjään kiteeseen vastaava seostuminen vaatisi yli 600 °C lämpötilan.
4. Puolijohteen Ga sekoittuu kontaktimetallien kanssa ja muodostaa termodynaamisesti vakaan Au-Ga-seoksen [9]. GaAs:n tapauksessa yli 250 °C lämpötilassa tämä prosessi jatkuu, kunnes vapaana oleva Au loppuu. Jos Au loppuu kesken liian pitkässä lämpökäsittelyssä, kontaktin pintaan alkaa muodostua piikkejä.
5. Ni ja Ge reagoivat keskenään ja GaAs:n kanssa muodostaen termodynaamisesti vakaita NiGe- ja NiAs-yhdisteitä.
6. As-atomeja vapautuu puolijohteesta prosessin aikana ja ne hakeutuvat kontaktin pinnalle, josta ne sublimoituvat pois.

Prosessi on todellisuudessa monimutkaisempi, eivätkä reaktiot tapahdu järjestyksessä vaan monelta osin yhtä aikaa. Tästä huolimatta prosessin käsitteleminen osissa helpottaa eri metallien roolien arviointia. [3]

Puolijohteena GaSb toimii kontaktin muodostuksessa osittain eri tavalla kuin GaAs. Yksi merkittävä ero on siinä, että GaAs:n tapauksessa Ge-atomit sijoittuvat III-ryhmän Ga-atomien paikoille ja seostavat puolijohdetta n-tyyppisesti. Sen sijaan

GaSb:n tapauksessa Ge sijoittuu V-ryhmän Sb-atomien paikoille ja seostaa puolijohdetta p-tyyppisesti. Myös nikkeli reagoi eri tavalla. Nikkelin reaktio GaSb:n kanssa ei suosi NiSb:a yhtenä lopputuotteena toisin kuin NiAs:a GaAs:n kanssa. Sen sijaan NiSb:n tilalla reaktiotuotteena on $\text{Ni}_2\text{Ga}_{0,25}\text{Sb}_{1,5}$, mikä voi johtua siitä, että nikkeli ja GaSb eivät muodosta reagoidessaan selkeitä erillisiä välituotteita vaan laajan kirjon yhdisteitä, joissa eri alkuaineiden suhteet vaihtelevat. Tämä viittaisi siihen, että GaSb:n reaktiot metallien kanssa eivät ole selkeitä ja voivat riippua monista tekijöistä kuten esimerkiksi lämpötilasta. Eroista huolimatta Ni/AuGe-kontakteja on käytetty n-tyyppisen GaSb:n päällä, joten kokonaisuuden kannalta erilaiset reaktiot eivät ole pelkästään haitallisia. [10, 11]

2.2 Kontaktin resistiivisyyden määrittäminen

Kontaktiresistanssin mittaamiseen on kehitetty useita mittauskuvioita, jotka soveltuvat erilaisiin tilanteisiin. Tässä työssä on käytetty kuvan 2.4 mukaista TLM-kuviota (engl. *Transmission Length Method*), joka perustuu kontaktien eri mittaisiin välimatkoihin. Tällöin kontaktien välisestä resistanssista voidaan poistaa etäisyydestä riippuva osa.

Kontaktin resistiivisyys r_c saadaan mittaamalla kontaktien resistanssi ja kertomalla se kontaktin pinta-alalla. Kontaktiresistanssi R_c lasketaan kahden kontaktin välisestä resistanssista, josta vähennetään välissä olevan puolijohteen resistanssi mittaamalla toisistaan eri etäisyydellä olevia kontaktipareja. Menetelmän mittauskuviossa virta liikkuu näytteen pinnan suuntaisesti ja yksittäisen kontaktin vastakkaisilta laidoilta on eri suuruinen resistanssi seuraavalle kontaktille. Tästä seuraa, että virtaa kulkee enemmän kontaktin siltä puolelta, joka on lähempänä viereistä kontaktia eikä virta jakaudu tasaisesti koko kontaktin alalle. Tämän epätarkkuustekijän menetelmä huomioi määrittämällä kontakteille efektiivisen pinta-alan, joka on yleensä pienempi kuin fyysinen pinta-ala. Efektiivisen pinta-alan määrää siirtoetäisyys l_t (engl. *Transfer Length*), joka kuvaa, kuinka lähelle kontaktin reunaa mittaussvirta rajoittuu. Menetelmä ei kuitenkaan huomioi mahdollisia johtavuuden muutoksia kontaktin alla olevassa puolijohteessa, mikä voi muuttaa efektiivistä pinta-alaa ilman, että se näkyy lasketussa siirtoetäisyydessä. Tämän vuoksi kontaktien resistiivisyyksille lasketaan suurin arvo fyysisen pinta-alan avulla ja pienin arvo siirtoetäisyyden määräämän pinta-alan avulla. Tällä tavalla saadaan tulokset kahdesta eri mallista ja kontakteja voidaan vertailla toisiinsa, vaikka toinen malleista antaisi epäluotettavia tuloksia. [1, 3]

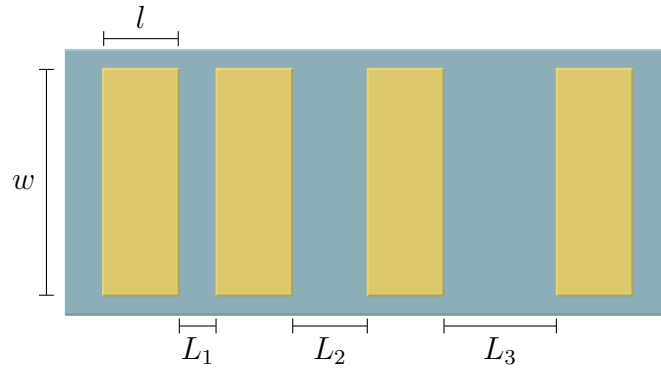
Työssä käytetty TLM-menetelmän mittauskuvio on kuvan 2.4 mukainen. Kuvioon on sijoitettu kontakteja eri etäisyyksien päihin toisistaan, jotta saadaan määritettyä puolijohteen resistiivisyys kontaktien välisen resistanssin kasvun perusteella. Metallikontaktien ja puolijohteen väliset kontaktiresistanssit ovat vakiosuuruiset,

joten etäisyyden mukaan muuttuva puolijohteen resistanssi saadaan laskettua pois. [1, 3]

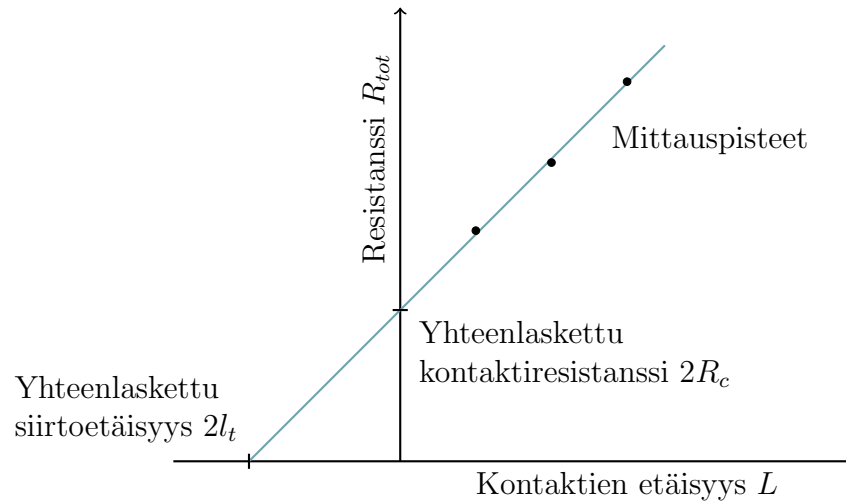
Vierekkäisten kontaktien välisistä resistansseista saadaan piirrettyä kontaktien välisen etäisyyden funktiona kuvan 2.5 mukainen suora. Mittauspisteiden kautta kulkevan suoran leikkauspiste pystyakselin kanssa kuvaa kontaktien yhteenlaskettua resistanssia, kun välissä olevan puolijohteen osuus resistanssista on poistettu. Tästä pisteestä saadaan kontaktiresistanssin r_c arvo laskuja varten. Suoran leikkauspiste vaaka-akselilla kuvaa, kuinka pitkälle mittausvirta leviää kontaktien alla. Tästä saadaan kontaktien siirtoetäisyys l_t . [1, 3]

Kahden kontaktin väliselle kokonaisresistanssille R_{tot} on lauseke 2.2. Lauseke on samalla kuvan 2.5 suoran yhtälö.

$$R_{tot} = 2R_c + R_{sh}L/w \quad (2.2)$$



Kuva 2.4. TLM-menetelmän mukainen kontaktiresistanssin mittauskuvio



Kuva 2.5. Kontaktiresistanssin määrittäminen

Lausekkeessa r_c on yhden kontaktin resistanssi, R_{sh} on puolijohteen neliöresistanssi (engl. *Sheet Resistance*), l kahden kontaktin välinen etäisyys ja w kontaktin leveys, joka on lähes sama kuin harjanteen leveys. [3]

Neliöresistanssi R_{sh} kuvaa kaksikulotteisen johteen resistiivisyyttä siten, että neliömuotoisella palalla johdetta on vakioresistanssi neliön koosta riippumatta. Neliömuotoiset vastukset voi sijoitella rinnakkain ja sarjaan, jolloin niiden muodostama kokonaisresistanssi voidaan laskea vastusten rinnan- ja sarjaankytkennöillä. Kuvassa 2.6 on esimerkki neliöresistanssista. Johtimen resistanssi voidaan laskea neliöresistanssin avulla, kun tunnetaan johteen leveyden ja pituuden suhde, vaikka ei tunnettaisi johtimen varsinaista pituutta, leveyttä eikä paksuutta. Neliöresistanssin määrää materiaalin johtavuus sekä johdekerroksen paksuus, eikä se ole materiaallikohtainen vakio. Työn tapauksessa sekä p-GaAs- että n-GaSb-näytteellä on oma neliöresistanssi, johon vaikuttaa puolijohdenäytteen kerrosrakenne. [4]

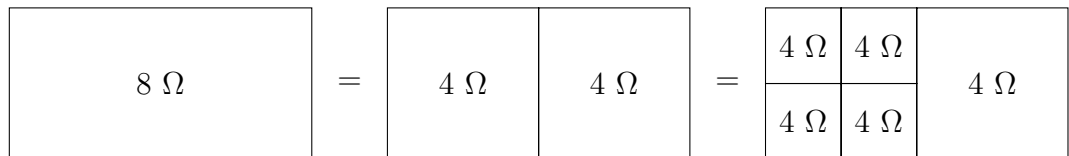
Mittausvirran leviämistä kuvaava siirtoetäisyys l_t määräytyy kontaktin ja puolijohteen johtavuuksien suhteen perusteella. Kuvassa 2.7 on kaksi esimerkkikontaktiparia hyvin ja huonosti johtavilla puolijohdeilla. Hyvin johtavalla puolijohdeella siirtoetäisyys on pidempi, sillä puolijohde ei rajoita resistanssillaan virran kulkua yhtä paljon kuin huonosti johtavalla. Mittausvirta kulkee huonosti johtavassa puolijohdeessa mahdollisimman lyhyen osan matkasta, joten virta ei kulje kontaktin alla muuten kuin aivan kontaktin reunassa. Jos tutkitaan kahta erilaista kontaktia samanlaisen puolijohteen päällä, tilanne on vastaava. Tällöin huonosti johtavissa kontakteissa virta jakautuu suuremmalle alalle ja hyvin johtavissa kontakteissa virran kulku rajautuu pienemmälle alalle lähelle kontaktin reunaa. [1]

Kontaktin fyysisten mittojen eli pituuden l ja leveyden w perusteella resistiivisyys $r_{c(fys)}$ lasketaan kaavalla 2.3.

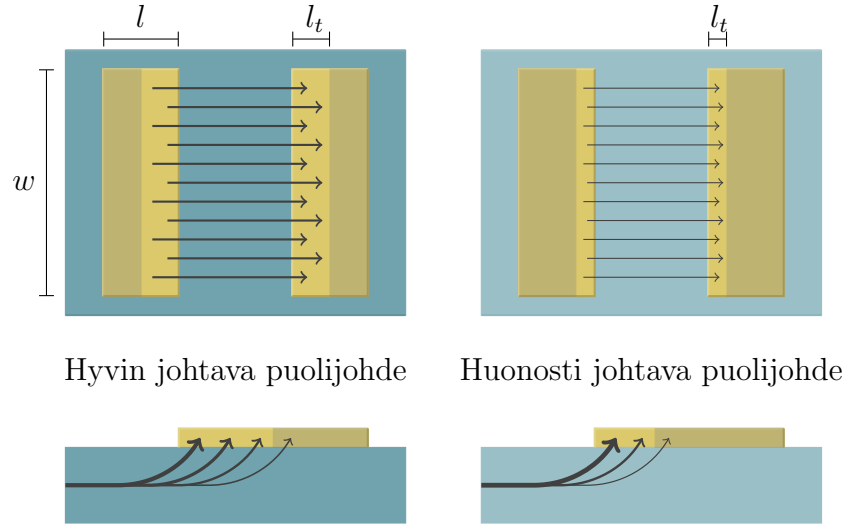
$$r_{c(fys)} = lwR_c \quad (2.3)$$

TLM-mallin mukainen siirtoetäisyyden huomioiva lauseke kontaktin resistiivisyydelle $r_{c(TLM)}$ saadaan johdettua lausekkeista 2.4 ja 2.5. [3]

$$R_c = w^{-1}(r_{c(TLM)}R_{sh})^{1/2} \quad (2.4)$$



Kuva 2.6. Neliöresistanssi kuvaa kaksikulotteisen johteen resistiivisyyttä. Neliön muotoisen palan resistanssi on vakio eikä riipu neliön koosta.



Kuva 2.7. Kontaktikerroksen johtavuuden vaikutus siirtoetäisyyteen. Kuva mukailtu lähteestä [1].

$$l_t = (r_{c(TLM)}/R_{sh})^{1/2} \quad (2.5)$$

Lausekkeesta 2.5 saadaan johdettua neliöresistanssille lauseke kontaktin resistiivisyyden ja siirtoetäisyyden mukaan.

$$l_t^2 = r_{c(TLM)}/R_{sh} \quad (2.6)$$

$$R_{sh} = r_{c(TLM)}l_t^{-2} \quad (2.7)$$

Neliöresistanssin lauseke 2.7 voidaan sijoittaa kontaktiresistanssin lausekkeeseen 2.4, josta voidaan johtaa lauseke kontaktin resistiivisyydelle.

$$R_c = w^{-1}(r_{c(TLM)}^2 l_t^{-2})^{1/2} \quad (2.8)$$

$$R_c = w^{-1}r_{c(TLM)}l_t^{-1} \quad (2.9)$$

$$r_{c(TLM)} = l_t w R_c \quad (2.10)$$

Lausekkeen 2.10 mukainen kontaktin resistiivisyys vastaa käytännössä sitä, että kontaktin efektiivinen pinta-ala lasketaan suoraan kontaktin leveydestä w ja siirtoetäisyydestä l_t . Siirtoetäisyyden avulla laskettuna kontaktin resistiivisyys on pienempi kuin fyysisen pinta-alan mukaan laskettu, koska sama resistanssi muodostuu laskennallisesti pienemmälle alalle, jolloin johtavuus pinta-alaa kohden on suurempi.

Mittausvirheen kannalta siirtoetäisyys l_t ei ota huomioon sitä, että puolijohteen johtavuus kontaktin alla voi muuttua kontaktin vaikutuksesta. Näin käy varsinkin, jos puolijohde ja metalli sekoittuvat kontaktin alla. Jos johtavuus kasvaa kontak-

tin alapuolisessa puolijohteessa, kasvaa todellinen siirtoetäisyys verrattuna laskettuun. Tällöin kontaktin resistiivisyys on laskettua suurempi, koska pinta-ala kasvaa. Seostumattomissa kontakteissa ongelma ei ole näin merkittävä, koska metalli ja puolijohde eivät sekoitu muualla kuin aivan puolijohteen pinnassa. Todellisesta resistiivisyydestä voidaan tehdä arvio, että se on vähintään siirtoetäisyyden avulla määritetyn arvon verran. Vastaavasti se on korkeintaan suoraan kontaktin fyysisestä pinta-alasta laskettu arvo. Esimerkiksi, jos $100\text{ }\mu\text{m}$ leveällä kontaktilla siirtoetäisyys on $1\text{ }\mu\text{m}$, on fyysisestä pinta-alasta laskettu arvo 100-kertainen verrattuna siirtoetäisyydellä laskettuun. Tulosten käsittelyssä tämä tarkoittaa sitä, että eri tyyppisiä kontakteja ei ole aina mahdollista verrata keskenään, jos sekoittumista tapahtuu.

3 NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Kontaktiresistanssinäytteet valmistetaan tuottamalla metallikontakteja puolijohdeharjanteiden päälle. Metallikontaktit ovat eri etäisyyksillä toisistaan, jolloin resistanssimittauksissa saadaan poistettua puolijohteen osuus resistanssista ja laskettua pelkästään kontaktien osuudet. Harjanteiden tarkoituksena on muodostaa puolijohdeesta kapea pitkittäinen sähkönjohdin, jotta puolijohteen aiheuttama resistanssi olisi suoraan verrannollinen kontaktien väliseen etäisyyteen.

Työssä käytetyt puolijohderakenteet on kasvatettu MBE-tekniikalla (engl. *Molecular Beam Epitaxy*). Kasvatetun rakenteen pinnassa on kontaktikerros, jolle testattavat metallikontaktit valmistetaan ja josta kontaktien alla oleva harjanne muodostetaan. Kontaktikerros on kasvatettu pn-liitoksen päälle, jolloin harjanteen materiaali on eristetty sähköisesti alapuolella olevasta puolijohdeesta. Eristyksellä estetään virtaa kulkemasta harjanteiden alapuolelle ja sitä kautta leviämistä sivusuunnassa. Harjanne valmistetaan poistamalla ympäröivä puolijohdemateriaali märkä- tai kuivaetsaamalla. Etsauksen on mentävä niin syväälle, että se saavuttaa eristävän substraatin tai ohittaa pn-liitoksen, jotta virta ei pääse leviämään harjanteen alle. Kontaktit metalloidaan höyrystämällä metallit vuorotellen näytteen pintaan. Kontakteja lämpökäsitellään eri lämpötiloissa ja eri mittaisia aikoja, jotta voidaan mitata käsittelyn aiheuttamia muutoksia kontaktien johtavuudessa ja tarkastella kontaktien ulkomuotoa.

3.1 Puolijohderakenteen valmistus

Tässä työssä tutkittavat III-V-puolijohde GaAs ja GaSb on kasvatettu MBE-tekniikalla alustakiekon päälle. Menetelmällä jatketaan alustakiekon erilliskidettä kerrostamalla sen pinnalle molekyylisuihkuna lähdeaineita, joista kasvatettava kide rakentuu. Kiderakenteen atomien lisäksi puolijohdekerrokseen seostetaan pieni määrä seostusatomeja, joiden tyypillä ja määrällä voidaan säädellä kerrosten sähköisiä ominaisuuksia. Molekyylisuihkut saadaan aikaan sulattamalla lähdeaineita ja lämmittämällä niitä edelleen, jotta niiden pinnasta alkaa höyrystyä molekyylejä. Menetelmä edellyttää UHV-tasoa (engl. *Ultra High Vacuum*) tyhjiötä, jotta höyrystyneet molekyylit pääsevät kulkemaan esteettä ja muodostamaan suihkun alustakiekon pinnalle. Alustakiekkoa lämmitetään kiteen kasvatuksen aikana, jolloin sen pin-

nalle osuvat molekyylit saavat tarpeeksi lämpöenergiaa hakeutuakseen kidepaikoille ja muodostaakseen yhtenäisen kiteen.

Tutkittavien materiaalien GaAs ja GaSb V-ryhmän aineet höyrystyvät As_4 - ja Sb_4 -molekyyleinä ja vaativat pilkkomista eli krakkausta As_2 - ja Sb_2 -molekyyleiksi. Krakkerit on toteutettu siten, että molekyylisuihku kulkee kuumennetun putken läpi. Suihkun molekyylit osuvat putken seiniin ja lämpöenergia katkoo suurempien molekyyliden sidoksia, kunnes jäljellä on vain näistä irronneita pieniä molekyylejä. Lähdemateriaaleista Ga höyrystyy pienempinä molekyyleinä, jotka eivät vaadi krakkausta. Tutkittavan n-GaSb-kontaktikerroksen seostusatomi Te höyrystetään GaTe-lähteestä puhtaan Te-lähteen sijaan.

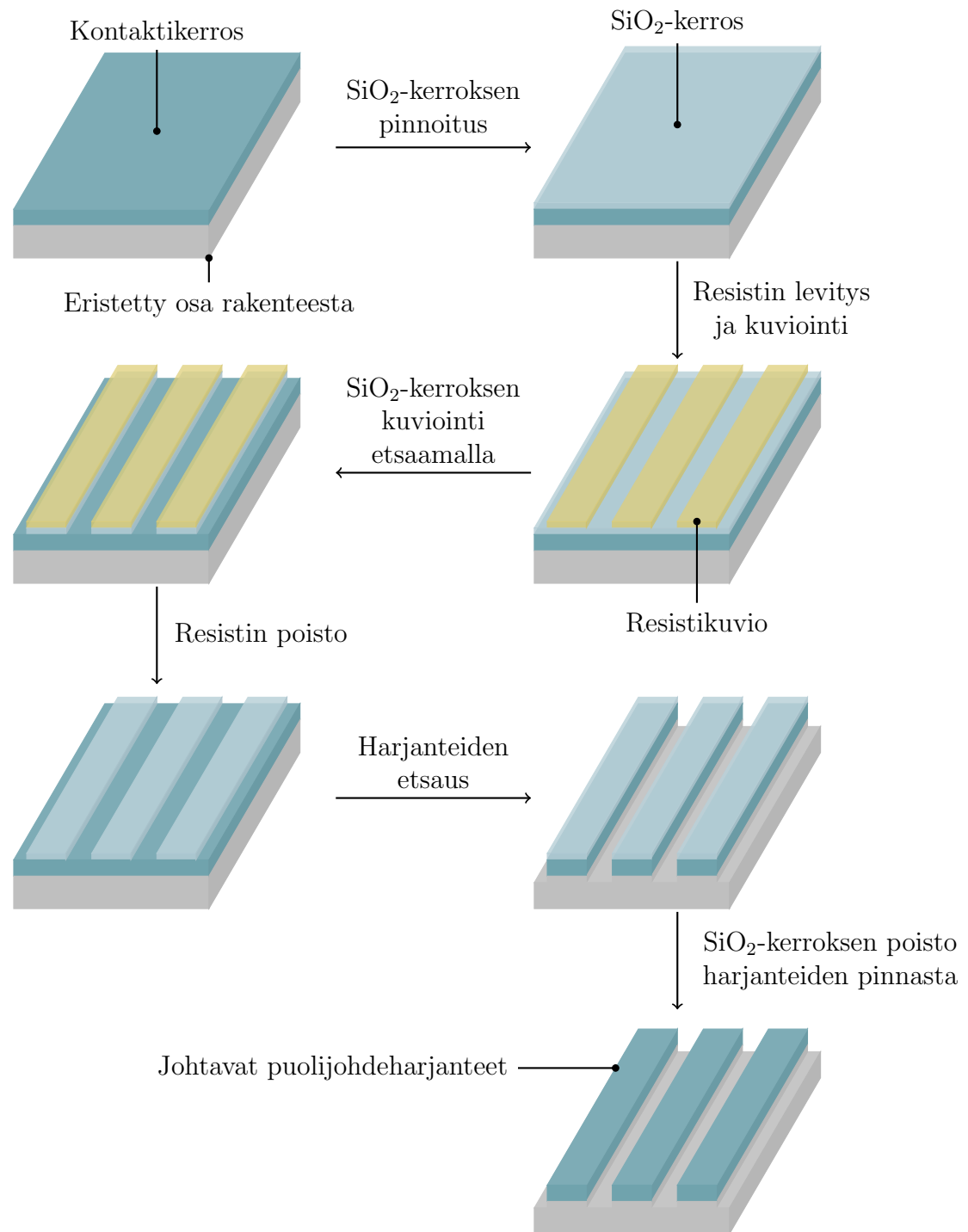
Työn kontaktinäytteissä on käytännöllistä syistä käytetty kahta erilaista kerrosrakennetta. Nämä poikkeavat mittausten kannalta luotettavimmasta rakenteesta, jossa kontaktikerros on kasvatettu suoraan puolieristävän substraatin päälle. Tutkittava p-GaAs-kontaktinäyte on laserrakenne, jonka tasasuuntaava pn-liitos estää virtaa kulkemasta n-tyyppiselle alueelle asti ja takaisin p-tyyppiselle alueelle. Virran kulku rajoittuu tässä näytteessä pn-liitoksen yläpuolella olevalle alueelle ja etsaamalla harjanteet pn-liitoksen läpi voidaan estää virran leviäminen harjanteiden ulkopuolelle. Tutkittava n-GaSb-kontaktinäyte on kasvatettu p-GaSb-substraatille, jolloin kontaktikerros ja substraatti muodostavat pn-liitoksen, joka toimii vastaavasti kuin edellä mainitun laserrakenteen pn-liitos. Seostamaton GaSb on liian johtavaa, jotta sitä voisi käyttää eristävänä materiaalina kontaktikerroksen alla ja tämän vuoksi näytteessä käytetään pn-liitosta estämään virran leviämistä. Johtavuus aiheutuu siitä, että GaSb:n energiavyöaukko on niin kapea, että materiaalin luontainen varauksenkuljettajitiheys on suuri verrattuna esimerkiksi GaAs:iin.

3.2 Harjanteiden valmistus

Puolijohdekiekolle etsataan pitkittäiset harjanteet, joilla saadaan estettyä virran leviäminen kontaktiresistanssimittauksissa. Harjanteiden valmistus on esitetty kuvassa 3.1 vaiheittain ja vaiheet käydään läpi tarkemmin tässä osiossa. Harjanteiden valmistukseen liittyvät prosessiparametrit on taulukoitu prosessivaiheittain.

3.2.1 SiO_2 -kerroksen pinnoitus

Harjanteiden valmistus aloitetaan pinnoittamalla näytteen päälle SiO_2 -kerros, josta kuvioidaan harjanteiden etsausmaski. Kerros kasvatetaan PECVD-tekniikalla (engl. *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), joka on nopea tapa pinnoittaa ohuita alle puolen mikrometrin paksuisia SiO_2 -kerroksia. Tekniikka perustuu siihen, että lähtökaasut sytytetään plasmaksi RF-tehon (engl. *Radio Frequency*) avulla. Plasma-kaasut ovat reaktiivisempia ja vaativat matalamman prosessilämpötilan kuin



Kuva 3.1. Harjanteiden valmistus. Harjanteet valmistetaan puolijohdekiekon pallelalle, jossa on päällimmäisenä kontaktikerros. Lopputuloksena palan pintaan on kuvioitu pitkittäisiä harjanteita kontaktikerroksesta.

virittämättöminä kaasuina. Kaasut reagoivat keskenään ja reaktiotuotteena härmistyy SiO_2 -kerros näytteen pinnalle. Pinnoitettavat näytteet sijoitetaan kammioon levymäisen elektrodin päälle ja plasma muodostaa DC-sähkökentän (engl. *Direct Current*), joka ohjaa varautuneita kaasumolekyylejä kohti elektrodia. Tämän ansiosta pinnoitus tapahtuu tasaisesti lähes koko elektrodin alalla. Sähkökenttä ei ole homogeeninen elektrodin reunoilla ja reuna-alueille SiO_2 kasvaa epätasaisemmin. Tämän vuoksi näytteet on pyritty sijoittamaan elektrodin keskelle. Kerrosten kasvatusparametrit ovat taulukossa 3.1. [12]

Taulukko 3.1. SiO_2 -kerroksen PECVD-kasvatusparametrit.

SiO ₂ -kerroksen (350 nm) kasvatus	
PECVD	
SiH ₄ /N ₂ -virtaus (2 % / 98 %)	425 sccm
N ₂ O-virtaus	710 sccm
Paine	1000 mTorr
Lämpötila	300 °C
RF-teho	20 W
Kasvunopeus	1,2 nm/s

Etsausmaskin tarkoituksena on peittää alue, jolta puolijohdetta ei etsata. Muualta puolijohde etsaantuu pois ja jäljelle jäävät harjanteiden alueet. Materiaalina SiO_2 on hyvä maskia varten, koska monet III-V-puolijohteiden etsaukseen käytetyt liuokset ja plasmat eivät etsaa sitä nopeasti. Vastaavasti SiO_2 -kerroksen etsaukseen tarjotut aineet etsaavat hitaasti III-V-puolijohteita, joten kerros on mahdollista kuvioda vahingoittamatta alla olevaa puolijohdetta.

3.2.2 Resistin kuviointi

Etsausmaskin kuviointia varten SiO_2 -kerroksen päälle levitetään kerros positiivista resistiä, joka kuviodaan UV-litografialla. Resistin levitykseen ja kuviointiin liittyvät prosessiparametrit ovat taulukossa 3.2.

Resistin levitystä varten näytteen päällä oleva SiO_2 -pinta käsitellään pohjustinaineella, jotta resisti tarttuisi pintaan kunnolla. Tasainen resistikerros saadaan lisäämällä näytteen pinnalle pisara resistiä, joka tasoitetaan ohueksi noin kolmen mikrometrin paksuiseksi kerrokseksi pyörittämällä näytettä nopeasti. Keskipakoisvoima levittää resistin näytteelle ja poistaa ylimääräistä resistiä, kunnes resistikerros on niin ohut, että sen viskositeetti ja pintajännitys estävät sitä ohenemasta enempää.

Taulukko 3.2. *Etsausresistin kuvioinnin prosessiparametrit.*

Etsausresistin levitys ja kuviointi	
Resisti	AZ6632
Pohjustin	HMDS
Levitys pyörittämällä	2500 rpm 20 s
Paisto ennen valotusta	110 °C 60 s
Valotus (harjannemaski)	8,0 mW/cm ² 35 s
Kehitys (MIF-liuos)	70 s
Kovapaisto	120 °C 120 s

Resistin seassa oleva liuotin haihdutetaan paistamalla resistikerrosta lämpölevyllä, jolloin näytteen pintaan jää vain polymeerimäinen resistikerros.

Positiivinen resisti muuttuu UV-valossa liukoiseksi kehitteeseen ja resistiin saadaan haluttu kuvio peittämällä valotuksen aikana näytteen pinta kuvioidulla maskilla. Valotusmaskin kuvio peittää resististä harjanteiden muotoiset alueet, jolloin näiden ympärillä olevat alueet valottuvat ja paljastuvat kehityksen jälkeen. Valotuksen jälkeen kuvio kehitetään upottamalla näyte kehiteliuokseen, joka poistaa valottuneen eli liukenevan osan resististä. Kehityksen jälkeen resistikuvio paistetaan lämpölevyllä kovaksi, jolloin se kestää paremmin SiO₂-kerroksen etsauksen. [13]

3.2.3 Etsausmaskin kuviointi

Resistiin muodostettu kuvio siirretään alapuolella olevaan SiO₂-kerrokseen märkä- tai kuivaetsaamalla. Etsaustapa valitaan käytännön tarpeiden mukaan, mutta lähtökohtaisesti molemmat tavat tuottavat tässä samanlaisen lopputuloksen. Märkäetsaukseen käytetään puskuroitua vetyfluorihappoa eli BHF-liuosta, joka syövyttää maskikerroksen nopeasti, mutta ei etsaa työssä tutkittavia kontaktikerroksia. Kuivaetsaukseen käytetään RIE-tekniikkaa (engl. *Reactive Ion Etching*), jossa maskikerrosta etsataan plasman avulla. Molempien menetelmien prosessiparametrit ovat taulukossa 3.3.

Taulukko 3.3. *SiO₂-kerroksen (350 nm) kuvioinnin vaihtoehtoiset prosessiparametrit.*

SiO ₂ -kerroksen kuviointi märkäetsaamalla		SiO ₂ -kerroksen kuviointi kuivaetsaamalla	
BHF-liuos		RIE	
Etsausnopeus	12 nm/s	CHF ₃ -virtaus	25 sccm
Aika (+ marginaali)	30 (+ 15) s	Ar-virtaus	25 sccm
		Paine	30 mTorr
		RF-teho	200 W
		Etsausaika	n. 13 min
		(Lopetus interferometrin perusteella)	

Märkäetsaus on helppo ja nopea tapa kuvioda SiO₂-kerros yksittäisen näytepalan pinnalla, mutta useamman etsattavan palan kanssa näytteiden käsittely yksitellen vaatii enemmän aikaa ja työtä. Näytteiden etsaaminen yksitellen aiheuttaa myös vaihtelua etsausaikoihin. Märkäetsaus kuluttaa myös etsattavaa kerrosta sivusuunnassa resistin alta, mikä voi kaventaa kuvioita liikaa. Lopputulos voi poiketa merkittävästi halutusta kuvioista ja märkäetsattujen palojenkin välillä voi olla eroja.

Kuivaetsaus on tehokas tapa käsitellä useita näytepaloja kerralla. Näytteet ladataan tyhjäkammioon eristävän alustan päällä ja tämän jälkeen kammioon syötetään etsauskaasut ja ne sytytetään plasmaksi RF-tehon avulla. Plasmassa on paljon ionisoituneita kaasumolekyylejä, jotka ovat kemiallisesti reaktiivisempia kuin pelkkänä kaasuna. Lisäksi molekyylit voivat hajota plasmassa vapaiksi radikaaleiksi, jotka reagoivat eri tavalla kuin alkuperäiset molekyylit. Plasma aiheuttaa myös DC-sähkökentän muodostumisen kammioon. Tämä sähkökenttä kiihdyttää ioneja kohtisuoraan näytteen pintaan nähden, jolloin näyte etsaantuu enemmän pystysuoraan kuin sivusuunnassa. Sähkökenttä kiihdyttää myös kemiallisesti inerttejä ioneja kuten argonia, jolloin ne pommittavat näytteen pintaa ja etsaavat näytettä fyysisesti irroittamalla pinnasta atomeja törmäysenergialla. Fyysinen etsaus voi myös välillisesti kiihdyttää kemiallisia prosesseja, koska pinnasta irtoavat atomit jättävät jälkeensä vapaita sidoksia ja lisäävät pinnan reaktiivisuutta. Kuivaetsauksen haittapuolena on se, että resisti saattaa kuumentua liikaa ja tarttua tiukasti kiinni näytteen pintaan. [12]

3.2.4 Resistin poisto

Etsauksen jälkeen resisti poistetaan S1165-liuottimella. Näin vältetään puolijohteen etsauksessa resistijäämien tarpeeton leviäminen etsauskammioon ja näytteen etsattavalle pinnalle. Resistin poiston prosessiparametrit ovat taulukossa 3.4. Resistin poisto on mahdollista myös asetonilla, mutta asetonin korkea höyrynpaine kuivattaa asetonin hyvin nopeasti pois näytteen pinnalta, ja liuenneet epäpuhtaudet jäävät herkästi pintaan kiinni. Asetoni on tämän vuoksi liuotettava nopeasti metanoliin tai isopropanoliin, jotta näytteen pinta jää puhtaaksi. [14]

Taulukko 3.4. Etsausresistin poiston prosessiparametrit.

Etsausresistin poisto	
S1165-liuos	
Lämpötila	80 °C
Aika	5 – 15 min
Tarvittaessa ultraäänessä	
O ₂ -plasma (tarvittaessa)	
O ₂ -virtaus	20 sccm
Paine	100 mTorr
RF-teho	100 W
Aika	1 – 10 min

Edellisen vaiheen plasmaetsaus on voinut kuumentaa resistiä niin, että se ei enää liukene kunnolla liuottimiin. Liukenemista voidaan parantaa käyttämällä ultraäänipesuria apuna, sillä ultraäänen avulla saadaan kohdistettua mekaanista työtä näytteen pinnalle. Työn GaSb-kontaktinäytteillä ultraäänikäsittely on kuitenkin jätetty pois, koska on mahdollista, että hauras GaSb-pinta vahingoittuu siinä [15]. Tarvittaessa vaikeasti irroitettavat resistijäämät voidaan polttaa O₂-plasmalla pois. [13]

3.2.5 Harjanteiden etsaus

Harjanteet voidaan etsata märkäetsaamalla tai ICP-RIE-tekniikalla (engl. *Inductively Coupled Plasma – Reactive Ion Etching*), joka on RIE-tekniikan hallitumpi muunnos. Märkä- tai kuivaetsauksen valitsemiselle on samat perusteet kuin etsausmaskia etsattaessa. Märkäetsaus kuitenkin vaikeutuu, jos etsattava rakenne on monimutkainen. Tällaisen rakenteen etsaamiseen tarvitaan useita erilaisia liuoksia,

jotta erilaiset materiaalit saadaan etsauttua vuorotellen pois. Myös märkäetsauksen isotrooppisuus korostuu, jos etsattavia kerroksia on paljon tai etsaussyvyys suuri. Käytännössä kuivaetsaus on varsinkin puolijohteen etsauksessa tehokkaampi menetelmä, koska sillä pystytään etsaamaan hallitummin eikä näytteiden määrä ole ongelma. Lisäksi kuivaetsaus etenee paljon vähemmän sivusuunnassa anisotrooppisuutensa ansiosta. Kuivaetsaukseen liittyvät prosessiparametrit ovat taulukossa 3.5. Työn näytteistä p-GaAs etsattiin märkäetsaamalla ja n-GaSb kuivaetsaamalla.

Taulukko 3.5. Harjanteiden kuivaetsauksen prosessiparametrit.

Harjanteen kuivaetsaus (GaSb)	
ICP-RIE	
Cl ₂ -virtaus	19,8 sccm
N ₂ -virtaus	4,0 sccm
Sytytyspaine	5 mTorr
Paine	3 mTorr
Lämpötila	10 – 45 °C
RF-teho (RIE)	80 W
RF-teho (ICP)	400 W
Etsausaika	3 min

ICP-RIE-tekniikassa plasma tuotetaan kytkemällä erillisestä RF-lähteestä tuleva teho induktiivisesti kaasuun. Tämän lisäksi RIE-tekniikalla muodostetaan DC-sähkökenttä, joka kohdistaa ionit näytteelle. Etsauskaasut valitaan siten, että ne etsaavat hyvin puolijohdetta ja mahdollisimman vähän SiO₂-kerrosta, jolloin ei ole vaaraa, että harjanteiden huiput alkaisivat etsaantua tahattomasti. Harjanteiden ympäristöä etsataan niin kauan, että etsaussyvyys on saavuttanut pn-liitoksen puolijohderakenteessa, jotta harjanne on sähköisesti erillään ympäristöstään.

Puolijohteen etsauksen jälkeen harjanteiden päällä oleva SiO₂-kerros poistetaan märkä- tai kuivaetsaamalla, jolloin saadaan harjanteiden puolijohdepinta paljaaksi. Kerros poistetaan koko näytteeltä, joten tässä etsauksessa ei tarvita kuvioitua resistikerrosta vaan näytteet voidaan käsitellä sellaisinaan. Etsausparametrit ovat samat kuin taulukossa 3.3.

3.3 Metallikontaktien valmistus ja lämpökäsittely

Harjanteiden päälle tuotetaan metallikontaktit, joiden resistanssia mitataan. Kontaktien valmistus on esitetty kuvassa 3.2 vaiheittain ja vaiheet käydään lävitse tarkemmin tässä osiossa.

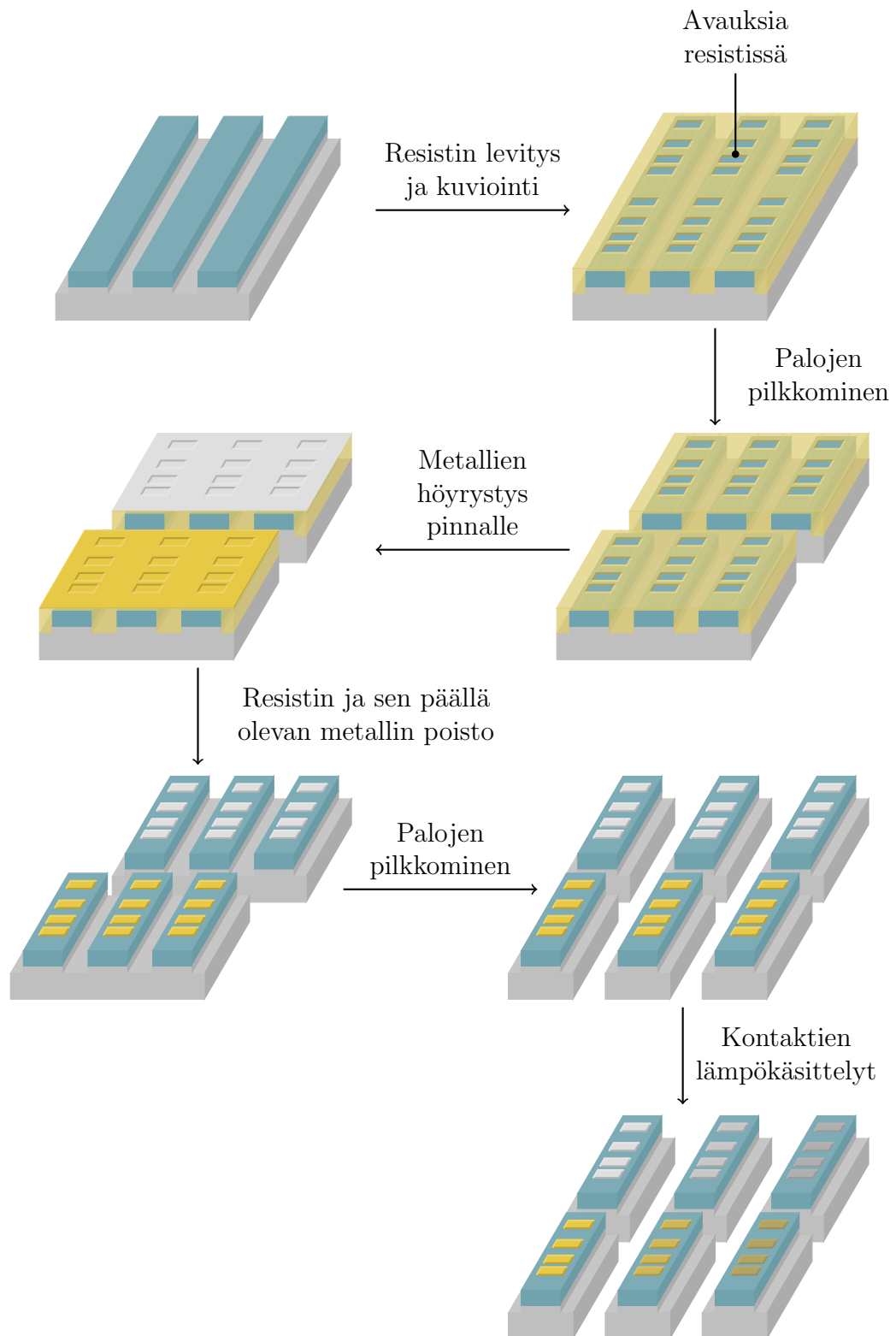
3.3.1 Kontaktikuvion tuottaminen resistiin

Kontaktien kuviointia varten näytepalan päälle levitetään kerros kuvankääntöresistiä, joka kuvioidaan UV-litografialla. Kuvankääntöresisti on lähtökohtaisesti positiivista resistiä, johon on lisätty kovetetta, joka aktivoituu UV-valossa ja tämän jälkeen valottunut osa resististä kovetetaan lämmittämällä näytettä. Tämän jälkeen loput resististä tehdään liukoiseksi kehitteeseen valottamalla resistipinta kauttaaltaan. Prosessiparametrit ovat taulukossa 3.6. [16]

Valotusmaskissa on kuvankääntöresistiä varten peitettynä kontaktien muotoiset pienet suorakulmiot, jotka peittävät tulevat kontaktien paikat. Kehitysluoksessa resisti irtoaa suorakulmioiden kohdalta ja jättää kontaktien muotoisia paljaita puolijohdealueita harjanteiden päälle, joihin metallit tulevat.

Taulukko 3.6. Kontaktien resistikuvion prosessiparametrit. [17]

Etsausresistin kuviointi	
Resisti	AZ5214E
Levitys pyörittämällä	2500 rpm
	20 s
Paisto ennen valotusta	110 °C
	60 s
Valotus (kontaktimaski)	8,0 mW/cm ²
	10 s
Kuvankääntöpaisto	115 °C
	120 s
Valotus (kauttaaltaan)	8,0 mW/cm ²
	60 s
Kehitys (MIF-liuos)	30 s



Kuva 3.2. Kontaktien valmistus harjanteiden päälle. Harjanteilla kuvioidusta puolijohdepalasta valmistetaan pienempiä paloja jokaista erilaista metallointia varten. Metalloiduista paloista leikataan edelleen pienempiä paloja, jotta voidaan testata erilaisia lämpökäsittelyjä.

Kuvankääntöresistiä käytetään erityisesti metalloinnissa siksi, että resistikuvion reunoille muodostuu kieleke, jolloin höyrystettävä metallikerros ei ole jatkuva koko näytteen yli vaan katkeaa aina kielekkeen kohdalla. Tämä helpottaa myöhemmin resistin irroituksessa.

3.3.2 Näytteiden leikkaaminen

Resistin kuvioinnin jälkeen näyte leikataan pienemmiksi paloiksi, jotta niiden päälle voidaan höyrystää eri kontaktimetallit. Näytepalat leikataan automaattileikkurilla, joka viiltää näytteen pintaan merkin timanttikärjellä ja kohdistaa sen jälkeen viiltoon painetta, jolloin puolijohdepala halkeaa siististi viillosta alkaen kidesuunnan mukaisesti.

Viillon pituus vaikuttaa halkaisun vaatimaan voimaan, sillä voiman kohdistuessa pitkälle matkalle paine jää paikallisesti pieneksi. Tämä ilmenee silloin, kun pitkä viilto on vedetty kidesuuntiin nähden vähänkin vinoon. Lyhyelle viillolle painetta saa enemmän ja pala halkeaa vähemmällä voimalla. Riskinä erittäin lyhyissä viilloissa on se, että halkeama voi lähteä etenemään väärään suuntaan ja näytteestä lohkeaa vääränlainen pala. Lyhimmillään 0,5 mm mittaiset viillot ovat olleet toimivia, mutta tätä lyhyemmistä halkeamissuunta voi olla arvaamaton. Noin 1 – 2 mm pitkät viillot ovat osoittautuneet luotettavimmiksi.

3.3.3 Natiivioksidin poisto

Juuri ennen metallointia puolijohteen pinnasta poistetaan natiivioksidikerros kemiallisesti. Näytteitä pidetään liuoksessa, joka syövyttää hapettuneen puolijohdekerroksen pois, mutta ei vahingoita syvemmällä olevaa hapettumatonta kerrosta.

Käsittelyn ja metalloinnin välissä näyte voi ehtiä hapettumaan uudestaan, mutta sitä voidaan hillitä siirtämällä näyte oksidinpoiston jälkeen metallointikoneen tyhjään mahdollisimman nopeasti. Työn näytteiden natiivioksidi poistettiin pitämällä niitä HCl-liuoksessa 3 minuuttia.

3.3.4 Metallien höyrystys

Metallipinnoitteet on valmistettu tämän työn näytteille höyrystämällä yksittäisiä metalleja vuorotellen näytteen pinnalle. Höyrystyslaite on korkea tyhjäkammio, jonka alaosaan on sijoitettu höyrystettävät metallit omiin astioihinsa ja näytteet asetetaan metalloitava pinta alaspäin kammion yläosaan. Kammio on jaettu porttiventtiilillä kahteen osaan, joista ylempi avataan, kun näytteet ladataan sisään. Tällä tavalla alempi osa kammioista ja metallit eivät altistu ilmalle näytteiden latauksen yhteydessä.

Metalleja höyrystetään elektronisuihkulla, joka kohdistetaan astiassa olevan metallin pinnalle. Elektronisuihku tuotetaan kuumentamalla katodina toimivaa vastuslankaa. Lämmittäminen irroittaa katodista elektroneja ja katodin negatiivinen jännitte hylkii niitä. Katodin vieressä ovat positiivisessa jännitteessä olevat kiihdytyslevyt, jotka muodostavat katodin kanssa sähkökentän, jossa irronneet elektronit kiihtyvät. Elektronisuihku ohjataan astiassa olevan metallin pinnalle poikkeuttamalla sitä sähkömagneetilla. Elektronisuihku alkaa kuumentaa kohtaa, johon se osuu metallikipossa, ja tarpeeksi voimakkaalla suihkulla metalli sulaa ja alkaa höyrystyä. Höyrystynyt metalli muodostaa tyhjiössä metallisuihkun, joka suuntautuu ylöspäin kohti näytettä. Näytteen pinnalle osuessaan metallihöyry tiivistyy kiinteäksi kerrokseksi.

Metallisuihku on hyvin leveä ja kaikki siitä ei osu näytteelle. Osa höyrystyneestä metallista menee hukkaan, mutta samalla höyrystetyn kerroksen paksuutta voidaan seurata näytteenpitimen vierelle sijoitetulla kvartsikiteellä. Myös kiteen pinnalle osuu metallia, jonka massa muuttaa kiteen ominaista värähtelytaajuutta. Taajuuden muutosta seuraataan sähköisesti ja metalloinnin seurantajärjestelmä laskee muutoksesta höyrystetyn metallikerroksen paksuuden. Koska mittaus perustuu massaan, muutoksen suuruus riippuu metallien tiheydestä. Tämän vuoksi jokaiselle metallille on oma kalibrointikerroin, jolla kasvunopeudet määritetään. Kalibrointikerroin on määritetty koneelle siten, että laskettu paksuus vastaisi näytteen pinnalle tiivistyneen metallikerroksen paksuutta.

3.3.5 Lift-off-vaihe

Näytteen päällä oleva ylimääräinen metalli poistetaan lift-off-tekniikalla eli liuottamalla sen alla oleva resisti pois. Tähän käytetään samaa S1165-liuotinta kuin aieminkin resistin poistossa. Resistien liukenemista voi haitata, jos metalloidessa metalliastiasta säteilyt lämpö ja UV-valo ovat kovettaneet kuvankääntöresistiä. Myös resistin reunan profiili vaikuttaa liukenemiseen. Jos metalli on kasvanut yhtenäiseksi kerrokseksi näytteen päälle, liuotin ei pääse kosketuksiin resistin kanssa muualta kuin reunoilta. Tämä hidastaa resistin irtoamista ja voi vaatia esimerkiksi teipin käyttöä metallipinnan rikkomiseksi.

Resistin liukenemista on mahdollista nopeuttaa samalla tavalla kuin etsausresistinkin poistossa laittamalla näyte ultraäänikäsittelyyn. Työn n-GaSb-näytteille ultraäänikäsittelyä ei tehty, jotta näytteen pinta ei vahingoittuisi. Kun ylimääräinen metalli on irronnut, voidaan näytteen pinnassa olevia resistijäämiä puhdistaa happiplasmalla, joka polttaa orgaaniset jäämät pois.

3.3.6 Lämpökäsittely

Metallikontaktit lämpökäsitellään RTA-uunissa (engl. *Rapid Thermal Annealing*), jossa näytteitä lämmitetään infrapunalampuilla. Näytteet sijoitetaan prosessikammioon Si- tai SiC-aluskiekon päälle, joka on korotettu kammion pohjasta lasitapeilla lämmöneristyksen vuoksi. Prosessikaasuksi kammioon syötetään typpeä. Kun alustana on SiC-kiekko, näytteet laitetaan kiekossa olevaan syvennökseen ja näytteiden päälle asetetaan toinen SiC-kiekko kanneksi. Kannen avulla estetään näytteitä lämpenemästä suoraan lamppujen säteilystä, jolloin näytteet lämpenevät tasaisemmin.

Aluskiekon lämpötilaa mitataan sekä termoparilla että pyrometrillä. Termopari on asennettu kammion pohjan läpi siten, että se koskettaa lasitapeilla lepäävän aluskiekon pohjaa, josta lämpötila mitataan. Termoparin heikkous on sen antamien lukemien muuttuminen ajan myötä, kun se altistuu suurille lämpötilojen vaihteluille. Tämän vuoksi prosessin ohjaamiseen käytetään pyrometrin antamia lämpötiloja, koska pyrometrin vaste muuttuu hitaammin. Pyrometri on sijoitettu kammion alapuolelle siten, että se mittaa lämpösäteilyä keskeltä aluskiekon pohjaa. Pyrometrin lämpötilalukemat on kalibroitu termoparin avulla molemmille aluskiekoille erikseen. Kalibroitua varten laitteeseen asennetaan uusi termopari, jonka vaste ei ole vielä alkanut muuttua.

3.4 Mittausjärjestelyt

Näytteet mitataan nelipistemittausasemalle, jonka neulat lasketaan kontaktiparien päälle. Neuloista kaksi on virran syöttöä ja kaksi jännitteen mittausta varten. Yhdelle kontaktille asetetaan sekä virta- että jänniteneula, jolloin saadaan mitattua resistanssi kontaktilta kontaktille eikä mittaussiirin resistanssi vaikuta mitattuihin resistansseihin.

Yhdellä näytteellä on useita keskenään samanlaisia kontaktiryhmiä, joissa kontaktien välimatkat toisistaan ovat 10, 20, 40, 80 ja 120 μm . Yksittäiseltä näytteeltä on kerätty mahdollisimman paljon dataa jokaista etäisyyttä kohden, jolloin työn resistanssit on saatu laskettua monen kontaktin keskiarvona. Tyypillisesti näytteillä oli kuusi keskenään samanlaista kontaktiparia jokaisella etäisyydellä. Osa kontakteista oli prosessoidessa vahingoittunut tai epämuodostunut ja tällaiset kontaktit on jätetty mittaamatta.

Näytteitä kuvattiin myös elektronimikroskoopilla. Kuvia varten näytteistä leikattiin irti kapea pala siten, että leikkauskohdassa näkyi puolijohteen ja metallin rajapintaa sivusuunnasta. Rajapinta kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (engl. *Scanning Electron Microscope, SEM*), ja siitä mitattiin muun muassa metallikerrosten sekä puolijohteen ja metallin sekoittuneen kerroksen paksuutta. Lisäksi kuviin on otettu mukaan metallin pintaa, josta voidaan arvioida kontaktin tasaisuutta.

4 TULOKSET

Työssä on mitattu TLM-menetelmän mukaisesti eri etäisyyksillä toisistaan olevien kontaktiparien välisiä resistansseja. Resistansseista on lineaarisen regression avulla vähennetty etäisyydestä riippuva puolijohteen osuus ja jäljelle ovat jääneet pelkkien kontaktien resistanssit R_c . Kontaktin läpi menevä virta ei jakaudu tasaisesti koko kontaktin alalle. Kontaktin resistanssin ja puolijohteen resistiivisyyden perusteella on selvitetty kullekin kontaktityypille siirtoetäisyys l_t . Tämä määrää efektiivisen pinta-alan, jonka lävitse suurin osa virrasta kulkee.

Näytteisiin liittyvät yleiset tiedot ovat taulukossa 4.1. Seostustaso vaikuttaa puolijohdemateriaalin johtavuuteen ja sitä kautta siirtoetäisyyteen l_t . Puolijohteen resistiivisyyden ilmaisee neliöresistanssi. Neliöresistanssi sisältää myös johtavan puolijohdekerroksen paksuuden, joten sitä ei tarvitse huomioida tuloksia käsiteltäessä.

Kunkin kontaktin resistiivisyys on laskettu kahdella laskutavalla, joilla saadaan sille suurin ja pienin arvo. Resistiivisyyden suurin arvo $r_{c(fys)}$ saadaan käyttämällä kaavan 2.3 mukaisesti pinta-alana kontaktin fyysistä pinta-alaa lw . Kontaktin pituus l harjanteen suuntaan ja leveys w harjannetta kohtisuoraan ovat kaikissa näytteissä samat. Resistiivisyyden pienin arvo $r_{c(TLM)}$ saadaan kaavan 2.10 mukaisesti käyttämällä siirtoetäisyyden huomioivaa efektiivistä pinta-alaa $l_t w$. Tulokset on esitetty niin, että nämä raja-arvot ovat näkyvissä kullekin kontaktinäytteelle. Kontakteilla, joilla on lyhyet siirtoetäisyydet, on suuremmat virherajat, koska efektiivisen ja

Taulukko 4.1. Näytteiden tiedot

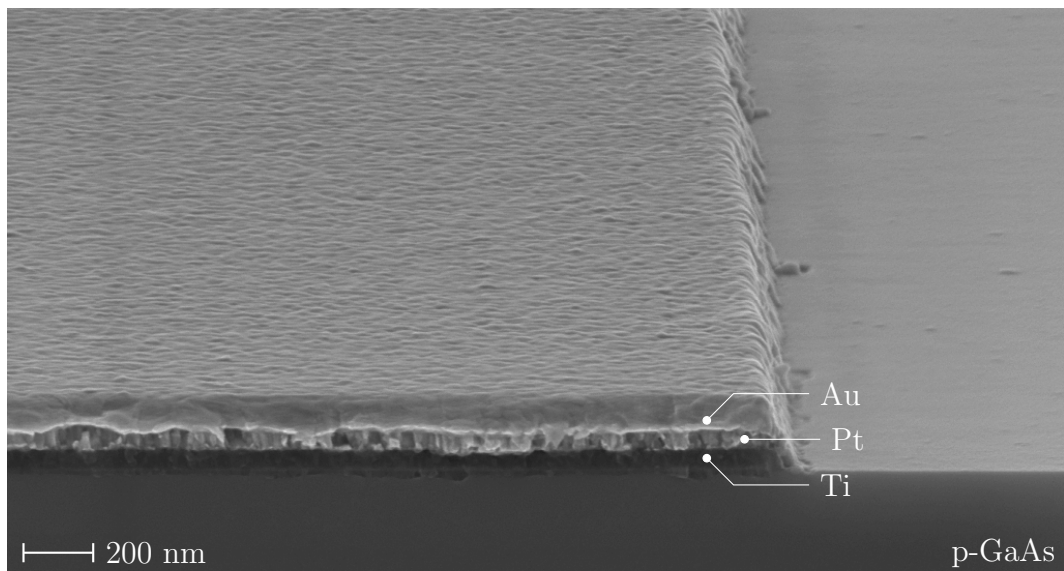
Kontaktin pituus	l	100 μm
Kontaktin leveys	w	300 μm
p-GaAs-näytteen seostusatomi	Be	
p-GaAs-näytteen seostustaso		$5,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
p-GaAs-näytteen neliöresistanssi	$R_{sh(p-GaAs)}$	$30,1 \pm 0,4 \Omega$
n-GaSb-näytteen seostusatomi	Te	
n-GaSb-näytteen seostustaso		n. 10^{18} cm^{-3}
n-GaSb-näytteen neliöresistanssi	$R_{sh(n-GaSb)}$	$9,6 \pm 0,6 \Omega$

fyysisen pinta-alan ero on suhteellisesti suurempi. Teorian perusteella kontaktin resistanssi ja siirtoetäisyys ovat suoraan verrannollisia toisiinsa, kun puolijohteen neliöresistanssi pysyy vakiona. Tämä verrannollisuus näkyy myös tuloksissa. Seurauksena tästä verrannollisuudesta on se, että TLM-menetelmällä laskettu resistiivisyys $r_{c(TLM)}$ on suoraan verrannollinen kontaktin resistanssin neliöön R_c^2 , koska resistanssin kasvu kasvattaa myös efektiivistä pinta-alaa samassa suhteessa. Fyysisten mittojen mukaan laskettaessa pinta-ala on vakio ja resistiivisyys $r_{c(fys)}$ on suoraan verrannollinen resistanssiin R_c .

4.1 p-GaAs-näytesarja

Näytesarjassa selvitettiin p-GaAs:n päälle höyrystettyjen Ti/Pt/Au-kontaktien ominaisuuksia. Tutkittavana oli titaani- ja platinakerrosten ohentamisen vaikutus kontaktin lämmönkeston sekä ohuen Ni/Ti/Pt-sovituserroksen lisääminen kontaktin ja puolijohteen väliin parantamaan energiavöiden sovitusta. Näytesarjan tulokset ja kontaktien rakenteet on esitetty taulukossa 4.2. Tyypillisen Ti/Pt/Au-kontaktin poikkileikkaus ja pinta ovat kuvassa 4.1. Elektronimikroskooppikuvassa eri metallikerrokset erottuvat toisistaan harmaan eri sävyinä.

Kontaktien lämmönkeston vertailua varten jokaisesta kontaktirakenteesta on yksi näyte, jota ei ole lämpökäsitelty ja kaksi, jotka on käsitelty lämpötiloissa 350 °C ja 400 °C. Käsitelyn pituus on ollut 10 minuuttia, jotta voidaan tarkastella kontaktin vakautta näissä lämpötiloissa. ORC:ssa tyypillisesti prosesseissa käytetyt kontaktien lämpökäsittelyt ovat tätä selvästi lyhyempiä.



Kuva 4.1. Poikkileikkaus Ti/Pt/Au-kontaktista (50/50/75 nm). Kontakti on käsitelty lämpötilassa 350 °C.

Taulukko 4.2. Kontaktiresistanssinäytteiden tulokset *p-GaAs*:lla.

Kerrokset [nm]	Lämpökäsittely	R_c [Ω]	l_t [μm]	$r_{c(TLM)}$ [Ωcm^2]	$r_{c(fys)}$ [Ωcm^2]
Vertailurakenne					
p-GaAs/Ti/Pt/Au					
50/50/75	—	0,25	2,4	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
50/50/75	600 s @ 350 °C	0,20	2,0	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
50/50/75	600 s @ 400 °C	0,26	2,6	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
Ohennettu Ti/Pt-diffuusionestokerros [18]					
p-GaAs/Ti/Pt/Au					
10/10/100	—	0,24	2,4	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
10/10/100	600 s @ 350 °C	0,23	2,3	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
10/10/100	600 s @ 400 °C	0,51	5,1	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Lisätty Ni/Ti/Pt-sovituseros [18]					
p-GaAs/Ni/Ti/Pt/Ti/Pt					
5/5/5/30/100	—	—	—	Puolijohtava	
5/5/5/30/100	600 s @ 350 °C	0,18	1,8	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
5/5/5/30/100	600 s @ 400 °C	0,28	2,7	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$

Vertailurakenteessa on 50 nm paksuiset titaani- ja platinadiffuusionestokerrokset, joiden päällä on 75 nm paksu kultakerros. Kultakerroksen paksuuden piti alunperin olla 100 nm, mutta kulta loppui höyrystäessä kesken. Tässä rakenteessa ei ole tavoitteena sekoittaa metalleja keskenään tai puolijohteeseen, joten ohuempi kultakerros ei haittaa tämän työn testeissä.

4.1.1 Lämmönkesto

Kontaktien lämmönkestoä tutkittiin ohentamalla diffuusioesteinä toimivat titaani- ja platinakerrokset 10 nm paksuisiksi. Tavoitteena oli selvittää, voiko ohuempia kerroksia käyttää luotettavina diffuusioesteinä kontaktien lämpökäsittelyissä.

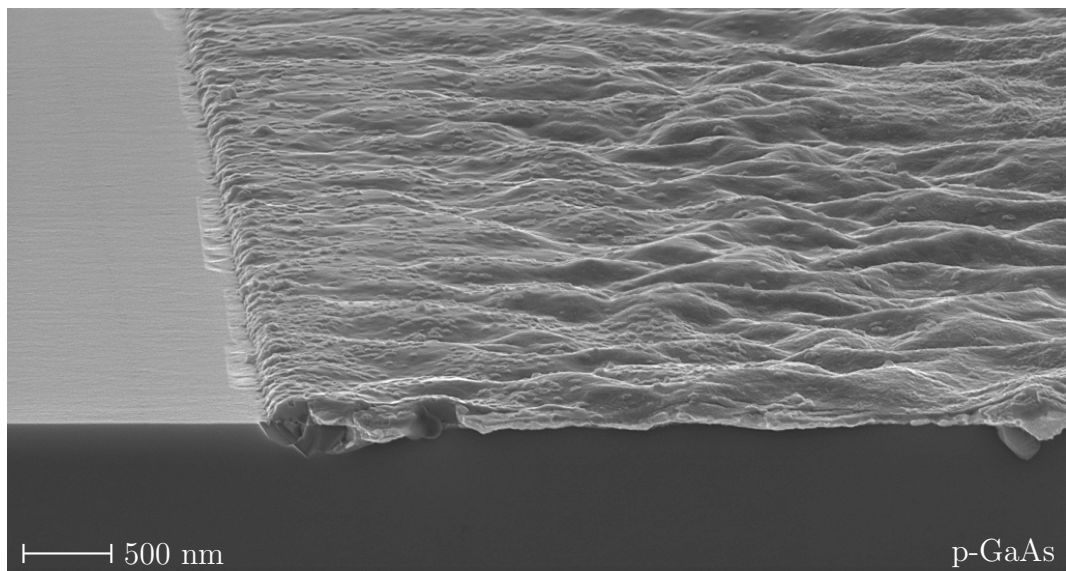
Käsittlemättömän kontaktin resistiivisyys on sama kuin vertailurakenteella. Matalampi 350 °C lämpökäsittely ei kasvata kummankaan rakenteen resistiivisyyttä, mutta 400 °C käsittely kasvattaa ohennetun rakenteen resistiivisyyttä. TLM-menetelmällä laskettu resistiivisyys nelinkertaisui ja fyysisten mittojen mukaan laskettu kaksinkertaistui. Kontaktin huononeminen näkyy myös kuvassa 4.2 kontaktin poikki-

leikkauksesta sekä pinnanmuodoista. Poikkileikkauksessa metallikerrokset eivät enää erotu toisistaan ja puolijohteen ja metallin rajapintaa on vaikea hahmottaa. Metallipinnalle on muodostunut sekä ohuempia että paksumpia alueita ja näytteen leikkauksessa kuvausta varten kontaktin rajapinta on leikkautunut epätasaisesti. Resistiivisyyden sekä ulkomuodon perusteella ohuemmat titaani- ja platinakerrokset eivät riitä 400 °C lämpökäsittelyssä.

4.1.2 Sovituskerros

Sovituskerroksen tavoitteena oli parantaa kontaktiresistanssia sovittamalla puolijohteen ja metallikontaktin energiavyöt paremmin yhteen. Kontaktiin lisättiin titaanin ja platinan alle Ni/Ti/Pt-sovituserros. Kontaktista on jätetty päällimmäinen kultakerros pois höyrystyksen nopeuttamiseksi.

Sovituskerros vaati lämpökäsittelyä toimiakseen, sillä käsittelemätön kontakti oli puolijohtava Schottky-liitos. Kontaktin puolijohtava käyttäytyminen näkyi siitä, että kontaktin virta-jännitekäyrä ei ollut suora vaan kontaktin resistanssi riippui jännitteestä. Lämpökäsittelyn jälkeen kontaktit olivat ohmisia eli virta-jännitekäyrä oli suora ja kontaktien resistanssit eivät muuttuneet jännitteen mukaan. Matalamman 350 °C lämpökäsittelyn jälkeen kontaktin resistiivisyys oli matalampi kuin vertailurakenteen. Korkeamman 400 °C lämpökäsittelyn jälkeen resistiivisyys kasvoi suuremmaksi kuin vertailurakenteella. Erot vertailurakenteeseen ovat kuitenkin pieniä molempien lämpökäsittelyjen kohdalla.



Kuva 4.2. Poikkileikkaus Ti/Pt/Au-kontaktista, jossa on ohennetut titaani- ja platinakerrokset (10/10/100 nm) ja joka on käsitelty lämpötilassa 400 °C.

4.1.3 Näytesarjan yhteenveto

Tutkitussa p-GaAs-kontaktisarjassa kontaktien resistiivisyyksissä oli hyvin vähän eroja. Tämä viittaa siihen, että kontaktin ominaisuudet riippuvat tässä tapauksessa muusta kuin kontaktien metalleista. Teorian perusteella tämän tyyppiset kontaktit perustuvat tunneloitumisilmiöön ja niiden resistiivisyyden määrää puolijohteen seostustaso.

Kontaktien resistiivisyyksien vähäisistä eroista huolimatta koesarjassa pystyttiin tutkimaan kontaktien lämmönkestoa sekä sovituserroksen ominaisuuksia. Ohennetun diffuusionestokerroksen näyte ei kestänyt 400 °C lämpökäsittelyä ja sen resistiivisyys alkoi nousta. Sovituserros vaati lämpökäsittelyä ja käsittelemättömän kontaktin resistiivisyyttä ei ollut mahdollista mitata.

4.2 n-GaSb-näytesarja

Näytesarjassa tutkittiin AuGe-pohjaisia kontakteja, joissa oli lisäksi nikkeliä. Tutkittavana oli nikkelikerroksen paksuuden ja metallikerrosten järjestyksen muuttamisen vaikutus kontaktien resistiivisyyteen sekä rakenteeseen. Lisäksi sarjassa on tutkittu ennen lämpökäsittelyä höyrystettävää vahvistusmetallointia ja sen valmistuksen liittyviä tekijöitä. Näytesarjan tulokset ja kontaktien rakenteet on esitetty taulukossa 4.3.

Kontakteja lämpökäsiteltiin kahdessa eri lämpötilassa, joista korkeampi 300 °C on havaittu käytännössä toimivaksi n-GaSb-kontaktien käsittelyyn. Matalammalla 250 °C käsittelyllä on tarkoitus tutkia kontaktien muodostumista tarkemmin, koska kontaktien resistiivisyydet jäävät tässä lämpötilassa korkeiksi ja syitä tähän voidaan etsiä elektronimikroskooppikuvista sekä kontaktien rakenteista. Kuvassa 4.3 on tässä työssä tyypillinen lämpökäsitelty n-GaSb-kontakti. Tämän näytesarjan kontakteille oli tyypillistä, että metalli ja puolijohde sekoittuivat jo matalamman lämpötilan käsittelyssä. Sen sijaan kontaktin pinnanmuodot ja resistiivisyydet vaihtelivat eri rakenteiden ja lämpökäsittelyjen välillä.

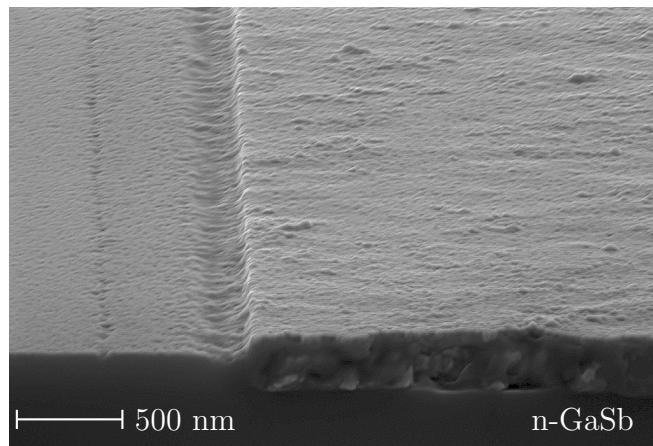
4.2.1 Nikkelikerroksen paksuus

Nikkelikerroksen paksuuden vaikutusta kontaktien resistiivisyyteen tutkittiin kasvatamalla kerros 10 nm paksuiseksi. Vertailurakenteessa kerroksen paksuus on 5 nm. Paksumman kerroksen tavoitteena oli saada kontaktin resistiivisyyttä pienemmäksi sitomalla puolijohteen oksidoituneesta pinnasta enemmän happea nikkeliin.

Nikkelin lisääminen näyttää vaikuttavan kontaktien muodostukseen ainakin kahdella tavalla. Kuvassa 4.4 on poikkileikkauskuvat näytteistä, joissa on 5 nm ja 10 nm paksuiset nikkelikerrokset ja joille on tehty 250 °C ja 300 °C lämpökäsittelyt. Tulosten perusteella nikkelin lisääminen pienensi niiden kontaktien resistiivisyyttä, jotka

Taulukko 4.3. Kontaktiresistanssinäytteiden tulokset *n*-GaSb:lla.

Kerrokset [nm]	Lämpökäsittely	R_c [Ω]	l_t [μm]	$r_{c(TLM)}$ [Ωcm^2]	$r_{c(fys)}$ [Ωcm^2]
Vertailurakenne					
n-GaSb/Ni/Au/Ge/Au					
5/5/17/50	40 s @ 250 °C	1,4	45	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
5/5/17/50	40 s @ 300 °C	0,7	23	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
5/5/17/300	40 s @ 300 °C	1,0	32	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Paksumpi Ni-kerros					
n-GaSb/Ni/Au/Ge/Au					
10/5/17/50	40 s @ 250 °C	3,4	100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
10/5/17/50	40 s @ 300 °C	0,3	11	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
10/5/17/300	40 s @ 300 °C	0,2	7	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
Muutettu järjestys					
n-GaSb/Ge/Au/Ni					
17/50/10	40 s @ 250 °C	2,5	70	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
17/50/10	40 s @ 300 °C	0,5	14	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
n-GaSb/Ge/Au/Ni/Au					
17/50/10/250	40 s @ 300 °C	0,5	17	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

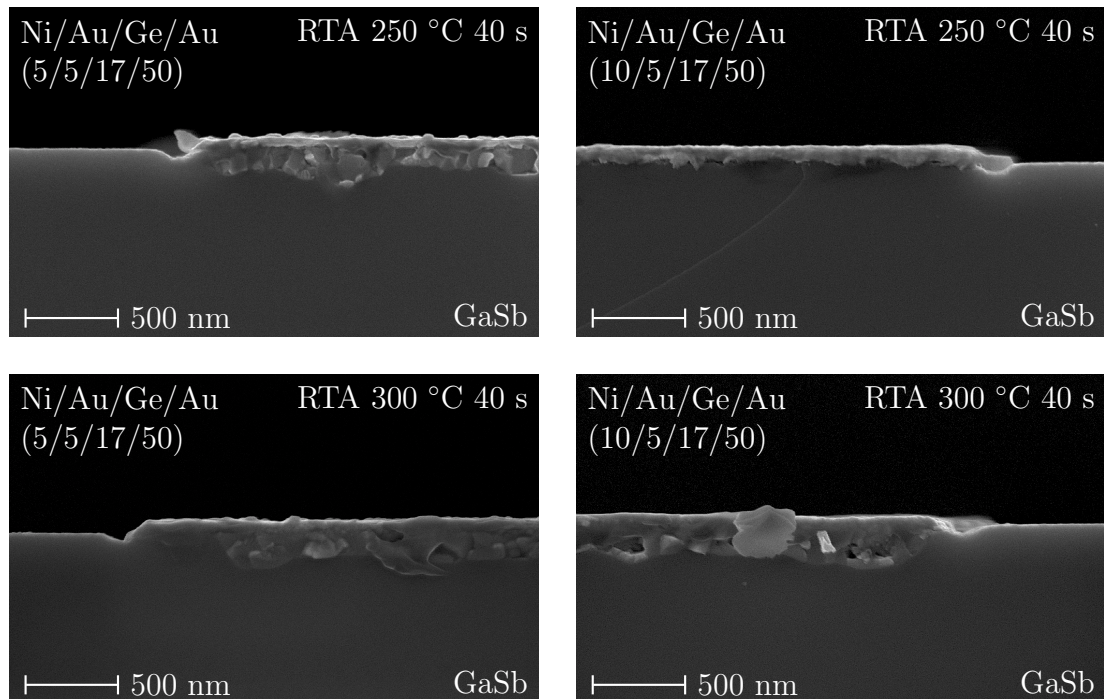
**Kuva 4.3.** Tyypillinen työssä tutkittu *n*-GaSb-kontakti. Kontaktin metalli ja alla oleva puolijohde ovat sekoittuneet ja tämä näkyy sekoittuneena kerroksena.

on käsitelty riittävän korkeassa 300 °C lämpötilassa, mutta kasvatti resistiivisyyttä matalammassa 250 °C lämpökäsittelyssä. Toisaalta resistiivisyyden kasvu viittaa siihen, että paksumpi nikkeli toimii tässä lämpötilassa diffuusionestokerroksena sen päällä olevien metallien ja puolijohteen välissä, kuten kuvan 4.4 oikean yläkulman poikkileikkauksessa. Ohuempi 5 nm kerros ei estä sekoittumista samassa 250 °C lämpötilassa.

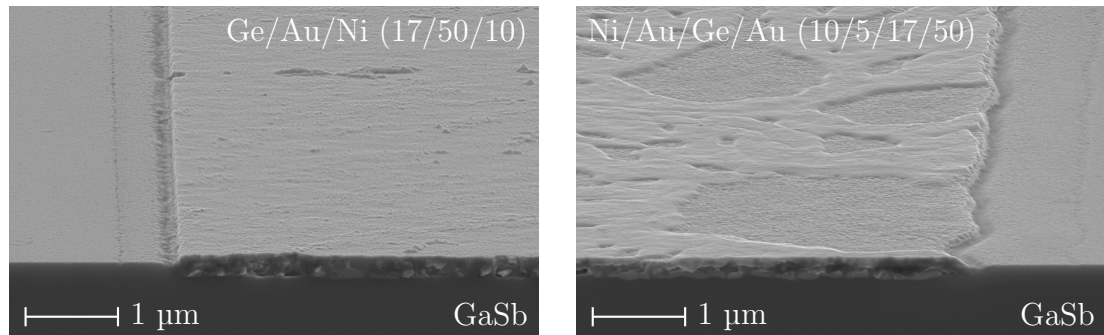
4.2.2 Metallikerrosten järjestys

Metallikerrosten järjestystä muutettiin höyrystämällä nikkelikerros vasta kullan ja germaniumin jälkeen. Järjestyksen muuttamisen tavoitteena oli annostella nikkeli hitaammin puolijohteen pinnalle muun metallin seassa, jotta kontaktin muodostuminen olisi tasaisempaa.

Metallien järjestyksen muuttaminen madalsi resistiivisyyttä hieman vertailurakenteeseen nähden, muttei yhtä paljon kuin pelkkä paksumpi nikkeli. Tämän vuoksi järjestyksen vaihtamisen vaikutus ei ole selkeä 300 °C lämpökäsittelyssä. Kuvan 4.5 perusteella sekoittuneen kerroksen paksuus ei juuri riipu metallikerrosten järjestyksestä, mutta kontaktin pinta on huomattavasti tasaisempi, kun nikkeli on päällim-



Kuva 4.4. Poikkileikkauskuvat Ni/Au/Ge/Au-kontakteista kahdella eri nikkelikerroksen paksuudella ja lämpökäsittelyllä. Oikeassa ylälaidan poikkileikkauksessa ei ole näkyvissä samanlaista puolijohteen ja metallin sekoittumista kuin muissa. Kyseisessä kontaktissa on paksumpi 10 nm nikkelikerros ja sitä on käsitelty matalammassa 250 °C lämpötilassa.



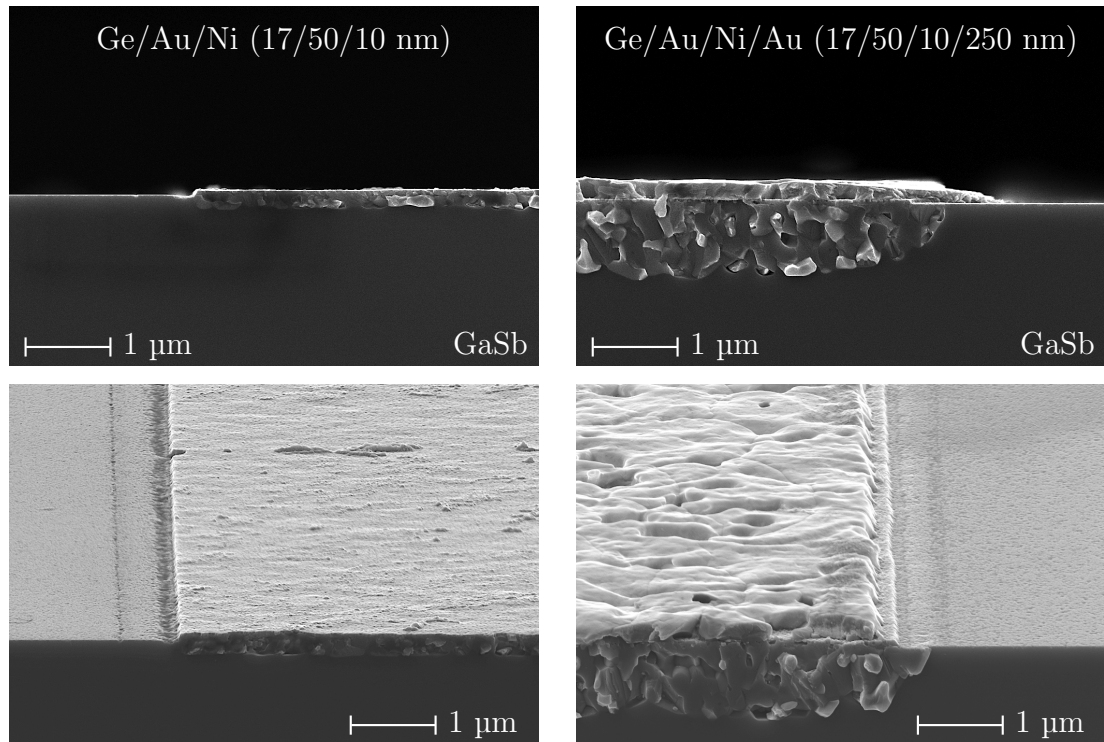
Kuva 4.5. Metallikerrosten järjestyksen vaikutus kontaktin pintaan. Kuvan kontaktit on käsitelty 300 °C lämpötilassa.

mäisenä. Kuvassa on verrattu rakenteita, joissa on yhtä paljon nikkeliä, joten ero ei johdu nikkelin määrästä.

4.2.3 Vahvistusmetallointi

Etukäteen höyrytetyn vahvistusmetalloinnin alkuperäisenä tavoitteena oli tuottaa kontaktille sileä kultapinta, jonka päälle voitaisiin helposti langoittaa kultalankoja ja virransyöttöä varten, kun lasereita tai muita komponentteja kiinnitetään alustoilleen. Normaalisti vahvistusmetallointi on höyrytetty erikseen lämpökäsittelyn jälkeen. Etukäteen höyryttäminen ei kuitenkaan onnistunut, koska kontaktin kulta sekoittui puolijohteen kanssa, vaikka kullan määrää lisättiin. Tämän seurauksena tavoiteltua sileää kultapintaa ei saatu aikaan.

Vahvistusmetalli höyrytettiin näytteille ennen lämpökäsittelyä. Ongelmaksi muodostuivat lämmön jakautuminen kontaktin pinnalla sekä metallin voimakas sekoittuminen GaSb:n kanssa. Lämpökäsittely tehtiin piikiekon päällä niin, että kontaktit olivat ylöspäin ja lämmityslamppujen valo osui metallien pintaan. Tällöin metallipinta lämpeni enemmän kuin muut alueet ja käsittelyn jälkeen metallin pinta oli karkea vahvistuskerroksesta huolimatta. Kuvassa 4.6 on poikkileikkaukset vahvistamattomasta ja vahvistetusta kontaktista sekä molempien kontaktien pinnat. Poikkileikkausten perusteella metallin paksuus määrää sekoittuneen kerroksen paksuuden, joten suurin osa metallista on sekoittunut puolijohteen kanssa. Metallin määrän lisääminen ei yksin toimi sekoittumisen säätelyyn vaan tätä varten tarvitsisi säätää myös lämmitystä ja mahdollisesti lisätä diffuusionestokerros. Resistiivisyyksien kannalta vahvistuskerros kultaa ei aiheuttanut suuria muutoksia minkään kontaktirakenteen päällä.



Kuva 4.6. Vahvistusmetallin vaikutus metallin ja puolijohteen sekoittumiseen. Oikeanpuoleisen kontaktin pinnalle on lisätty ennen lämpökäsittelyä 250 nm kulta. Vasemmalla on kontakti ilman vahvistuskerrosta. Kuvan kontaktit on käsitelty 300 °C lämpötilassa.

4.2.4 Näytesarjan yhteenveto

Tutkittavassa n-GaSb-näytesarjassa keskeinen ilmiö oli metallin ja puolijohteen sekoittuminen. Sekoittuminen on tulosten perusteella oleellista hyvän kontaktin muodostumiselle, mutta resistiivisyyksien, poikkileikkausten ja pintojen perusteella on kuitenkin vaikeaa tarkastella mekanismeja, joilla hyvä kontakti muodostuu.

Puolijohteen ja metallin sekoittuminen aiheuttaa ongelmia siirtoetäisyyksien määrittämisessä. Jos siirtoetäisyydet ovat samaa luokkaa sekoittuneen kerroksen paksuuden kanssa, on siirtoetäisyyden määrittäminen epävarmaa. Epävarmuutta aiheuttaa kontaktin seinämä, joka on kohtisuorassa näytteen pintaa vastaan. Tältä seinäältä virralla on lyhyempi matka toiselle kontaktille verrattuna kontaktin pohjaan eikä seinämää ole huomioitu mallissa. Karkea arvio kontaktin syvyyden vaikutuksesta on lisätä syvyyden verran matkaa siirtoetäisyyteen. Vahvistetuilla kontakteilla sekoittunut kerros on paksuudeltaan noin 1 μm. Tällöin efektiivinen pinta-ala kasvaisi vahvistettujen kontaktien tapauksessa noin 2 – 10 % ja siirtoetäisyyden mukaan laskettu resistiivisyys saman verran. Vahvistamattomilla kontakteilla sekoittuneen kerroksen paksuus on noin 200 nm, joten näiden tapauksessa virhe on pienempi.

5 ARVIOINTI

Tässä luvussa arvioidaan kokeiltuja kontaktimetallisarjoja ja verrataan tuloksia lähteissä ilmoitettuihin. Arvioitavana on kontaktien resistiivisyydet sekä valmistusmenetelmien erot.

Koesarjoista arvioidaan tulosten lisäksi sarjojen tarkoituksenmukaisuutta sekä mahdollisia kehityssuuntia, joiden kautta kontakteja voisi parantaa tai niiden ominaisuuksia tutkia tarkemmin.

5.1 Tulosten arviointi ja vertailu lähteisiin

Työn p-GaAs- ja n-GaSb-kontaktinäytteitä arvioidaan tavoiteltujen parannusten sekä lähteiden perusteella. Erityisesti p-GaAs-kontaktit perustuvat lähteessä [18] tutkittuihin rakenteisiin, jolloin vertailu on suoraviivaisempaa. Sen sijaan n-GaSb-kontaktit ovat sovelletumpia ja tuloksia verrataan kontaktin rakenteeseen tehtyjä muutoksia vastaan.

5.1.1 p-GaAs

Tämän koesarjan yksi tavoite oli selvittää, voiko luotettavia p-tyyppisiä kontakteja valmistaa tavallista ohuemmilla Ti/Pt-sekoittumisenestokerroksilla ilman, että kontaktin lämmönkesto heikkenee. Toinen tavoite oli tutkia Ni/Ti/Pt-sovituserroksen lisäämistä kontaktien pohjalle pienentämään resistiivisyyttä.

Työssä testatuille p-GaAs-kontakteille vertailurakennetta lukuunottamatta on taulukossa 5.1 lähteen [18] ilmoittamat resistiivisyydet. Tuloksissa on suurimmillaan yhden suuruusluokan verran eroavaisuuksia eivätkä ne ole kaikki samaan suuntaan. Tämä viittaa siihen, että kontaktien valmistuksessa on eroja ja lämpökäsittely on yksi mahdollinen tekijä. Lähteen näytteet on käsitelty erilaisessa uunissa kuin tässä työssä käytetty RTA-uuni, jossa lämpö siirtyy tehokkaammin näytteelle. Tämä saattaa johtaa siihen, että lähteessä käytetty 600 sekunnin lämpökäsittely vastaa työn RTA-uunissa selvästi lyhyempää aikaa. Tällöin kontaktin muotoutuminen olisi 600 s kohdalla eri vaiheessa riippuen uunista ja myös resistiivisyyden kehityssuunta voisi muuttua tämän vuoksi. Lisäksi lähteen näytteiden natiivioksidi on poistettu 1 HCl : 1 H₂O -liuoksella ja tässä työssä laimentamattomalla HCl-liuoksella. Ero on kuitenkin pieni, joten lämpökäsittely on mahdollisesti merkittävämpi tekijä.

Taulukko 5.1. *p-GaAs-kontaktiresistanssinäytteiden tulosten vertailu.*

Kerrokset [nm]	Lämpökäsittely	$r_{c(TLM)}$ [Ωcm^2]		
		Mitattu	Lähde	
p-GaAs/Ti/Pt/Au				
50/50/75	600 s @ 350 °C	$1,2 \cdot 10^{-6}$		
50/50/75	600 s @ 400 °C	$2,1 \cdot 10^{-6}$		
p-GaAs/Ti/Pt/Au				
10/10/100	600 s @ 350 °C	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	[18]
10/10/100	600 s @ 400 °C	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	[18]
p-GaAs/Ni/Ti/Pt/Ti/Pt				
5/5/5/30/100	600 s @ 350 °C	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	[18]
5/5/5/30/100	600 s @ 400 °C	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	[18]

Diffuusionestokerrosten ohentaminen 50 nm paksuisista 10 nm paksuisiksi johditi kontaktin lämmönkeston heikentymiseen. Heikentyminen ilmeni 400 °C lämpökäsittelyn jälkeen, joten materiaalien säästäminen kerroksia ohentamalla ei toimi, jos esimerkiksi lasersirujen kontaktit altistuvat näin korkeille lämpötiloille prosessin tai mittausten aikana. Jos komponenttien lämpötila ei kohoa missään vaiheessa yli 350 °C, ei kerrosten ohennus mittaustulosten perusteella haittaa. Lämpökäsittelyt kestivät 10 minuuttia ja pidemmät altistusajat matalammissa lämpötiloissa voivat aiheuttaa vastaavaa metallin ja puolijohteen sekoittumista kuin testattu 400 °C käsittely.

Sovituskerros madalsi 350 °C lämpökäsittelyllä hieman kontaktien resistiivisyyttä, mutta vertailurakenne oli käytännössä yhtä hyvä ja vakaampi lämpökäsittelyn suhteen. Sovituskerros vaati lämpökäsittelyn, jotta kontakti ei olisi puolijohtava.

Tulosten perusteella p-GaAs-kontaktit olivat eri rakenteista huolimatta yhtä hyviä, jos lämpökäsittely ei alkanut vaikuttaa niihin. Tällä perusteella kontaktien resistiivisyys määräytyy pääasiassa puolijohteesta. Puolijohteen johtavuus ja sitä kautta seostustaso on merkittävin tekijä kontaktien johtavuuden kannalta. Tästä voidaan päätellä, että matalan resistiivisyyden kontaktit vaativat korkean seostustason.

Tämä koesarja ei tuottanut uusia parempia kontaktirakenteita, koska testattujen rakenteiden resistiivisyydet riippuivat pääosin alla olevasta puolijohteesta. Sen sijaan Ti/Pt-sekoittumisenestokerrosten vaikutus näkyi tuloksissa ja vertailurakenne osoittautui riittävän hyväksi lämmönkestoltaan. Sovituskerroksen vähäinen madal-

lus resistiivisyyteen ei ollut merkittävä. Tämän lisäksi kerroksen höyrystäminen vei ylimääräistä aikaa ja kerros vaati lämpökäsittelyä.

5.1.2 n-GaSb

Tämän koesarjan tavoitteena oli parantaa n-GaSb-kontakteja nikkelillä, joka auttaa poistamaan puolijohteen natiivioksidia. Lisäksi koesarjassa tutkittiin mahdollisuutta säilyttää kontaktien päällä sileä vahvistuskultakerros.

Työn n-GaSb-kontakteille ei ole suoria vertailulähteitä vaan tavoitteena on ollut pienin muutoksin parantaa olemassa olevaa rakennetta. Tyypillisesti Au-Ge-Ni-kontaktien resistiivisyys n-GaSb:n päällä on suuruusluokkaa $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$, kun ne käsitellään 300°C lämpötilassa [10]. Tässä lämpötilassa käsiteltyjen näytteiden resistiivisyydet sijoittuvat välille $10^{-5} - 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$, joten kontaktit vastaavat tyypillisiä.

Nikkelin määrän lisääminen kontaktimetallissa pienensi lämpökäsiteltyjen kontaktien resistiivisyyttä. Tämä viittaa siihen, että nikkeli sitoo itseensä happea puolijohteen pinnasta ja edistää metallin ja puolijohteen sekoittumista.

Koesarjan suurin ongelma olivat siirtoetäisyydet l_t sen vuoksi, että metallien sekoittuessa puolijohteeseen kontaktin alla puolijohteen johtavuus voi muuttua. Siirtoetäisyydet on määritetty sekoittumattomalle puolijohteelle, joka on huomattavasti johtavaa. Tämän vuoksi siirtoetäisyydet ovat voineet jäädä liian lyhyiksi, mikä voi tarkoittaa, että virta on kulkenut pidemmälle kontaktien alla ja sen käyttämä pinta-ala on suurempi. Tällöin kontaktin todellinen resistiivisyys olisi suurempi kuin saatujen siirtoetäisyyksien mukaan lasketut. Matalammassa 250°C lämpökäsittelyssä sekoittuminen on vähäistä korkeiden resistanssien perusteella, joten näiden kontaktien kohdalla siirtoetäisyydet eivät muutu. Tämän vuoksi pienen resistiivisyyden arvoja ei voi suoraan verrata suuriin. Sen sijaan pienimpiä arvoja voi keskenään vertailla jossain määrin.

Koesarjan perusteella n-GaSb-kontakteja voidaan parantaa nikkelin avulla, joten näitä kontakteja pystyisi tutkimaan lisää kasvattamalla edelleen nikkelin määrää. Paksumpi nikkelikerros saattaa estää metallien ja puolijohteen sekoittumista, joten nikkelin sijoittaminen päällimmäiseksi metalliksi voisi parantaa lopputulosta. Päällimmäisenä olevan nikkelin hapettumista voisi estää lisäämällä sen päälle ohuen kerroksen kultaa.

Vahvistusmetallikerroksen höyrystys ennen lämpökäsittelyä ei toiminut halutulla tavalla, koska ylimääräinen kulta sekoittui puolijohteen kanssa. Poikkileikkauskuvien perusteella kaikki lisätty kulta sekoittui eikä puhdasta ja sileää kultapintaa jäänyt. Etukäteen höyrystetyn vahvistusmetallin onnistuminen vaatisi sekoittumisprosessin rajoittamista esimerkiksi diffuusionestokerroksella. Nikkelin paksuutta tutkittaessa nikkeli vaikutti toimivan tällaisena kerroksena, kun käsittelylämpötila oli matala. Tarkalla lämpötilan säädöllä ja paksulla nikkelikerroksella kultan sekoittumista voi-

si olla mahdollista rajata. Tämä vaatii todennäköisesti paljon erilaisia näytteitä, jolloin resistiivisyyksien mittausta käy hitaaksi. Sen sijaan poikkileikkauskuvien kautta voisi etsiä sopivat parametrit, joilla vahvistusmetalli pysyy koskemattomana, ja tämän jälkeen voi mitata onnistuneiden näytteiden resistiivisyyden. Tämän vuoksi vahvistusmetallin höyrystys ennen lämpökäsittelyä vaatisi oikean käsittelyajan ja lämpötilan tarkkaa hakemista.

5.2 Kehityssuunnat

Tämän osion tavoitteena on selvittää erilaisia kehityssuuntia, joilla kontakteja voitaisiin parantaa muuten kuin kerrosrakenteita muuttamalla. Keinoja on pyritty karjoittamaan siten, että ne olisi toteutettavissa nykyisellä laitteistolla ja soveltuisivat laser-rakenteiden prosessointiin.

5.2.1 GaAs

Uusia kehityssuuntia p-GaAs:lle on rajallisesti, koska sen ominaisuudet ovat valmiiksi hyvin suotuisat kontaktien valmistukselle. Hyvä seostettavuus sekä GaAs:n Fermi-tason lukkiutuminen lähemmäksi valenssivyötä edesauttavat hyvien tunnelointikontaktien muodostumista. [8, 19]

Mahdolliset p-GaAs-kontaktien parannuskeinot liittyvät Schottky-vallin kaventamiseen eri tavoilla. Keinoina ovat mahdollisimman korkea seostustaso sekä energiavyöaukon kaventaminen. Seostustaso vaikuttaa suoraan Schottky-vallin leveyteen, joten mahdollisimman korkealla seostuksella saavutetaan mahdollisimman kapea Schottky-valli. Energiavyöaukon kaventaminen kontaktikerroksen pinnassa siten, että valenssivyö liikkuu lähemmäksi pintatasoja, madaltaa p-tyyppisen kontaktin Schottky-vallin korkeutta. Tämän tyyppinen energiavyöaukon kaventaminen on mahdollista lisäämällä antimonia kontaktikerroksen pinnalle, jolloin puolijohde pinnassa on GaAsSb:ia. Vastaavasti indium toimii n-tyyppiselle kontaktikerrokselle, jolloin pinnan puolijohde on InGaAs:ia. Myös pinnan passivoinnilla voidaan yrittää poistaa oksidikerrosta ja siten kaventaa Schottky-vallia. Ongelma on kuitenkin passivointimenetelmä, sillä yleisesti käytetty rikki-passivointi siirtää pintatiloja kohti johtavuusvyötä, joka ei suosi p-tyyppisiä kontakteja. Tällöin saavutettu hyöty natiivioksidin poistumisesta voidaan menettää Schottky-vallin kasvamiseen.[3, 8]

5.2.2 GaSb-pinnan passivointi

Paksu natiivioksidikerros on merkittävä ongelma GaSb-pinnalla, ja sen muodostumisen ehkäiseminen voisi parantaa kontakteja selvästi. Rikki-passivointi esimerkiksi

(NH₄)₂S-liuoksessa tuottaa pinnalle Ga-S- ja Sb-S-yhdisteitä, jotka rajoittavat hapen tarttumista. Tällainen pinta kestää altistusta ilmakehälle pidempään ja natiivioksidi kasvaa pinnalle paljon hitaammin. Plasmaan perustuvassa passivoinnissa on mahdollista hyödyntää antimonin suhteellisen matalaa höyrystymislämpötilaa, jonka vuoksi pinnalle jää noin 450 °C lämpötilassa enemmän galliumia. Gallium-voittoinen pinta muodostaa N₂-plasmakäsittelyssä ohuen kerroksen GaN:ia, joka passivoi pinnan kemiallisesti. Ennen N₂-plasmakäsittelyä pintaa on esikäsiteltävä kidevirheiden poistamiseksi H₂-plasmalla. [10]

Plasmaan perustuva passivointi voisi olla mahdollista toteuttaa NH₃-plasmalla, joka yhdistäisi vety- ja typpiplasmojen ominaisuudet. Passivoinnin vaikutuksena puolijohteen pinnassa tapahtuvan pintarekombinaation pitäisi vähentyä ja tätä olisi mahdollista tutkia alustavasti PL-mittauksilla (engl. *Photoluminescence*), joissa mitattava fotoluminesenssisignaali heikkenee varauksenkuljettajien pintarekombinaation vuoksi. Onnistunut passivointi näkyisi signaalin voimistumisena. [10]

Kontaktinäytteiden yhdeydessä ongelmaksi muodostuu korkea lämpötila, koska resisti ei kestä sitä. Testinäytteiden tapauksessa pinta olisi passivoitava ennen kuin lift-off resisti levitetään, jolloin passivoinnin ja metalloinnin väliin jää aikaa. Toisaalta, jos passivointi toimii hyvin, tämän ei pitäisi olla merkittävä ongelma. Laserprosessissa kiekko ohennetaan ennen n-tyyppisen takakontaktin höyrystystä, joten varsinaisille laser-näytteille passivointi tehtäisiin kiekon ohennuksen jälkeen kiekon takapinnalle, jota ei kuvioda. Tällöinkin on varmistuttava, että prosessoitu kiekko kestää korkean lämpötilan, koska ohennus tapahtuu vasta laserprosessin loppuvaiheessa.

5.2.3 GaSb-kontaktikerroksen seostusatomit

Työssä tutkituissa n-tyyppisissä metalleissa yhtenä komponenttina oli Ge, jonka tarkoitus on seostaa puolijohdetta n-tyyppiseksi. Tämä ei ole kuitenkaan hyvä seostusatomi GaSb:ssa, koska Ge-atomit seostavat sen p-tyyppiseksi asettumalla tässä kiteessä Sb-atomien paikoille. GaAs-kiteessä Ge-atomit sijoittuvat Ga-atomien paikoille seostavat puolijohteen n-tyyppiseksi. On kuitenkin epäselvää vaikuttavatko muut metallit Ge-atomien sijoittumiseen kiteessä tai vaikuttaako germanium muiden metallien käyttäytymiseen. [10]

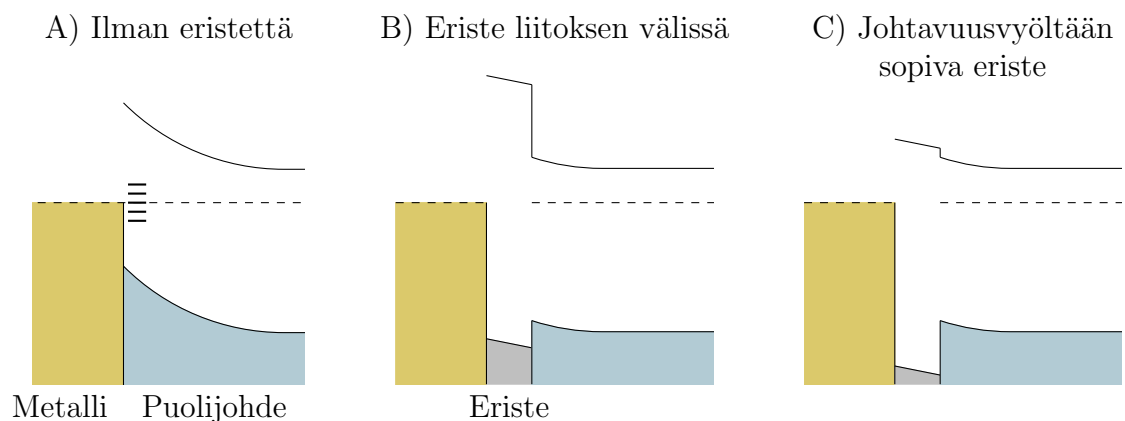
Mahdollisen väärentyyppisen seostuksen vuoksi Ge saattaa pienentää kiteen netoseostusta ja siten huonontaa kontakteja. Tätä voisi testata valmistamalla esimerkiksi Ni/Au-kontakteja ja verrata Ni/Au/Ge/Au-kontakteihin. Sopivia n-tyyppisiä seostusatomeja olisivat Te, Se ja S, mutta näitä ei ole työssä käytetyssä metallien höyrystyslaitteessa.

5.2.4 GaSb-kontaktin Schottky-vallin madallus

Schottky-vallin madaltaminen parantaisi kontaktin johtavuutta lisäämällä elektronien tunneloitumista. Madallus edellyttää Fermi-tason vapauttamista energia-aukon keskeltä, jotta vyöt eivät taipuisi liitoksen rajapinnan lähellä. Koska osa pintatiloista muodostuu metallin vuoksi, nämä tilat voidaan poistaa lisäämällä eristekerros puolijohteen ja metallin väliin. Eristekerros itsessään muodostaa esteen virrankululle, mutta jos kerros on riittävän ohut, voivat elektronit tunneloitua sen lävitse. Paras eriste olisi sellainen, jonka johtavuusvyö kulkee samalla tasolla kuin puolijohteen, jolloin elektronit pääsisivät kulkemaan metallin ja eristeen rajapintaan esteettä. Käytännössä johtavuusvyöillä on poikkeamaa (engl. *Conduction Band Offset, CBO*), mutta madallettu valli silti lisää elektronien todennäköisyyttä tunneloitua eristekerroksen lävitse ja kerroksen tunnelointiresistanssi pienenee. Kuvassa 5.1 on näytetty eristekerroksen vaikutus kontaktin vyörakenteeseen ja erikoistapaus eristeestä, jolla on puolijohteen kanssa pieni CBO. [20]

Ohuen eristekerroksen hallittu kasvattaminen on mahdollista ALD-tekniikalla (engl. *Atomic Layer Deposition*), jolla saadaan kasvatettua ohutkalvoja atomikerroksittain. Päälystettävä pinta altistetaan vuorotellen kahdelle kaasulle. Ensimmäinen tuottaa pinnalle molekyyliyhmiä, joiden kanssa toinen kaasu reagoi muodostaen atomikerroksen paksuisen kalvon. Uusi atomikerros saadaan kasvatettua altistamalla pinta uudelleen ensimmäiselle kaasulle ja sitten toiselle. Kalvon paksuus voidaan määrätä tarkasti kaasukierrosten lukumäärällä ja kalvosta tulee hyvin tasainen paksuudeltaan. [21]

Eristemateriaaleista TiO_2 on erittäin hyvä madaltamaan n-tyyppisen kontaktin Schottky-vallia, koska TiO_2 :n johtavuusvyö kulkee lähellä GaSb:n johtavuusvyötä. Tämän vuoksi johtavuusvyöhön muodostuu vain hyvin matala valli eikä eristeker-



Kuva 5.1. Eristekerroksen vaikutus Schottky-vallin muodostumiseen. Kuva mukailtu lähteestä [20].

roksen paksuus kasvata jyrkästi kontaktin resistiivisyyttä. Muilla eristemateriaaleilla kuten Al_2O_3 :lla paksuus alkaa rajoittaa elektronien tunneloitumista vallin lävitse ja eristekerroksen on oltava mahdollisimman ohut. [20]

6 YHTEENVETO

Työssä tutkittiin metallikontakteja p-GaAs- ja n-GaSb-puolijohteille. Tavoitteena oli selvittää laser-komponenttien prosessoinnin ja kontaktien johtavuuden kannalta toimivimmat vaihtoehdot.

Teorian kannalta ohmisten kontaktien keskeisimmäksi osaksi nousi kontaktin alla oleva puolijohde. Rajapintaan muodostuva Schottky-valli syntyy, kun Fermi-taso lukkiutuu puolijohteen pintatiloihin. Varauksenkuljettajat tunneloituvat vallin lävitse, ja tunneloitumisen todennäköisyyteen vaikuttaa vallin korkeus ja leveys. Pintatilojen sijainti energiavöiden suhteen määrää Schottky-vallin korkeuden, ja sen leveyteen vaikuttaa hyvin paljon kontaktikerroksen seostustaso. Korkea seostustaso kaventaa vallia, koska se pienentää pintatilojen vaikutusmatkaa, jolloin valli alkaa nousta vasta aivan pinnan kohdalla. Schottky-vallin lisäksi kontaktiin vaikuttaa puolijohteen natiivioksidikerros, joka muodostuu hapen reagoidessa puolijohdepinnan kanssa, ja joka heikentää kontaktin ominaisuuksia. Tietyt metallit, kuten nikkeli, sitovat happea itseensä, jolloin kontakteja voidaan puhdistaa metallien valinnalla. Samalla nikkeli kiihdyttää muiden metallien reaktioita puolijohteen kanssa, kun kontakteja lämmitetään. Lisäksi germaniumia voidaan käyttää seostamaan esimerkiksi n-GaAs-kontaktikerrosta vielä voimakkaammin n-tyyppiseksi, mutta n-GaSb:n kohdalla germanium saattaa tuottaa p-tyyppistä seostusta, joka leventää Schottky-vallia ja rajoittaa tunnelointivirtaa.

Kontaktien resistiivisyys mitattiin TLM-menetelmällä, jossa näytteelle sijoitetaan kontakteja kasvavien etäisyyksien päähän toisistaan. Kahden vierekkäisen kontaktin välisessä resistanssissa on mukana myös välissä olevan puolijohdekerroksen resistanssi, ja puolijohteen osuus voidaan määrittää resistanssin muutoksen ja kontaktien etäisyyden suhteesta. Tällöin jäljelle jää pelkästään kontaktien resistanssit. Puolijohteen rajallisen johtavuuden vuoksi mittausvirta ei kulje koko kontaktin läpi, vaan painottuu sille puolelle, jolle virta lähtee kulkemaan kontaktilta. Malli huomioi tämän määrittämällä siirtoetäisyyden, joka vastaa sitä etäisyyttä kontaktin reunasta, jolla suurin osa virrasta kulkee. Tällöin kontaktin efektiivinen pinta-ala on pienempi ja resistiivisyys pienenee, koska resistanssi ei ole koko kontaktin alalta. Siirtoetäisyyden määrittämiseen liittyy kuitenkin ongelmana se, että malli olettaa kontaktin alla olevan puolijohteen olevan yhtä johtavaa kuin kontaktien välissäkin. Tämä ei välttämättä kuitenkaan toteudu, jos metalli ja puolijohde sekoittuvat keskenään, kuten

n-GaSb-kontaktien tapauksessa. Vertailun vuoksi kontakteille on laskettu resistiivisyydet kontaktien fyysisten mittojen suhteen.

Puolijohdenäytteille prosessoitiin johtavat harjanteet ja harjanteiden päälle metallikontaktit kasvavilla etäisyyksillä. Harjanteiden tarkoituksena on tuottaa kapea johde, jonka ulkopuolelle mittausvirta ei leviä. Tällöin kontaktien välinen resistanssi kasvaa lineaarisesti etäisyyden kasvaessa. Harjanteet kuvioitiin UV-litografialla ja etsattiin p-GaAs-näytteelle märkäetsaamalla ja n-GaSb-näytteelle kuivaetsaamalla. Kuivaetsaus oli märkäetsausta hallitumpi ja tarkempi tapa tuottaa harjanteet vastaamaan litografimaskin kuviota. Metallikontaktikuvio tuotettiin vastaavasti UV-litografian avulla. Metallia höyrytettiin kuvioidun resistin päälle elektronisuihkuhöyrytimellä ja ylimääräinen metalli poistettiin resistin mukana lift-off-tekniikalla. Näytteet lämpökäsiteltiin lopuksi RTA-uunissa.

Prosessoiduista kontaktinäytteistä mitattiin kontaktien väliset resistanssit ja näistä laskettiin resistiivisyydet teorian mukaisesti. Kontaktien laatua on tarkasteltu näiden tulosten ja poikkileikkauskuvien perusteella. Näiden perusteella on tutkittu erilaisten metallointien vaikutusta kontaktin muodostumiseen ja johtavuuteen.

Tulosten perusteella kontaktit muuttuivat vain vähän erilaisten metallointien vaikutuksesta, joten myös muita lähestymistapoja kontaktien parantamiseksi on käsitelty mahdollisina kehityssuuntina. Nämä keskittyvät pääasiassa puolijohdepinnan käsittelyyn erilaisin menetelmin, jotta Schottky-valli saataisiin matalammaksi tai kapeammaksi. Puolijohteista p-GaAs on pitkään tutkittu ja se on käytännössä hyvin optimaalinen kontakteille. Toisaalta tämä tarkoittaa, että kontaktien parantaminen on työlästä ja vaatii todennäköisesti useiden lähestymistapojen yhdistämistä. Sen sijaan n-GaSb on kehityssuunniltaan monipuolisempi ja kontakteissa on parannettavaa, vaikka se ei välttämättä olekaan tehtävissä pelkästään metallointeja muuttamalla.

LÄHTEET

- [1] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Piscataway, NJ Hoboken, N.J: IEEE Press Wiley, 2006.
- [2] L. Brillson, “Surface photovoltage measurements and Fermi level pinning: comments on development and confirmation of the unified model for Schottky barrier formation and MOS interface states on III-V compounds,” *Thin Solid Films*, vol. 89, no. 4, pp. L27 – L33, 1982.
- [3] A. G. Baca and C. I. H. Ashby, *Fabrication of GaAs Devices*. The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2005.
- [4] B. G. Streetman and S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 6th ed., 2006.
- [5] C. R. Nave, “Hyperphysics: Barrier Penetration.” <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/barr.html>. [Viitattu 18.10.2014].
- [6] L. Motta and E. W. Weisstein, “Wolfram Research: Tunneling.” <http://scienceworld.wolfram.com/physics/Tunneling.html>. [Viitattu 18.10.2014].
- [7] P. Pianetta, I. Lindau, C. M. Garner, and W. E. Spicer, “Chemisorption and oxidation of the (110) surfaces of GaAs, GaSb and InP,” *Physical Review B*, vol. 18, pp. 2792–2806, September 1978.
- [8] A. Baca, F. Ren, J. Zolper, R. Briggs, and S. Pearton, “A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors,” *Thin Solid Films*, vol. 308 - 309, no. 0, pp. 599 – 606, 1997.
- [9] R. Elliott and F. Shunk, “The Au-Ga (Gold-Gallium) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, no. 3, pp. 356–358, 1981.
- [10] P. S. Dutta, H. L. Bhat, and V. Kumar, “The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material,” *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 9, 1997.
- [11] A. Guivarc’h, J. Caulet, M. Minier, M. C. Le Clanche, S. Deputier, and R. Guérin, “Metallurgical study of Ni/GaSb (111) and (001) contacts: Comparison with the Ni/GaAs and Ni/AlAs systems,” *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, 1994.

- [12] S. Rossmagel, J. Cuomo, and W. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology - Fundamentals, Etching, Deposition, and Surface Interactions*. William Andrew Publishing/Noyes, 1990.
- [13] MicroChemicals GmbH, “Resists, Developers and Removers.” http://www.microchemicals.com/technical_information/resists_developers_removers.pdf. [Viitattu 21.10.2014].
- [14] MicroChemicals GmbH, “Solvents: Theory and Application.” http://www.microchemicals.com/technical_information/resists_developers_removers.pdf. [Viitattu 21.10.2014].
- [15] A. Subekti, V. Chin, and T. Tansley, “Ohmic contacts to n-type and p-type GaSb,” *Solid-State Electronics*, vol. 39, no. 3, pp. 329 – 332, 1996.
- [16] Andrew R. Barron, Rice University, “Composition and Photochemical Mechanisms of Photoresists.” http://cnx.org/contents/2997481b-ecd7-4e38-9465-677d8adbe0ad@2/Composition_and_Photochemical_. [Viitattu 21.10.2014].
- [17] MicroChemicals GmbH, “AZ 5214 E Image Reversal Photoresist.” http://www.microchemicals.com/micro/az_5214e.pdf. [Viitattu 26.06.2014].
- [18] M. Yanagihara and A. Tamura, “Ni/Ti/Pt ohmic contacts to p-GaAs for the heterojunction bipolar transistor process,” *Electronics Letters*, vol. 32, p. 1238, June 1996.
- [19] M. Murakami, “Development of refractory ohmic contact materials for gallium arsenide compound semiconductors,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 3, no. 1, p. 1, 2002.
- [20] Z. Yuan, A. Nainani, Y. Sun, J.-Y. J. Lin, P. Pianetta, and K. C. Saraswat, “Schottky barrier height reduction for metal/n-GaSb contact by inserting TiO₂ interfacial layer with low tunneling resistance,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 17, pp. –, 2011.
- [21] D. Y. Murzin, *Engineering Catalysis*. De Gruyter, 2013.